



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



Andrêssa Rezende Pereira

**REMOÇÃO DE CARBENDAZIM DE ÁGUA POR PROCESSO
DE CLARIFICAÇÃO ACOPLADO À ADSORÇÃO OU
CLORAÇÃO**

Ouro Preto
Março de 2018

Andrêssa Rezende Pereira

**REMOÇÃO DE CARBENDAZIM DE ÁGUA POR PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO
ACOPLADO À ADSORÇÃO OU CLORAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino

Ouro Preto

Março de 2018

P436r

Pereira, Andrêssa Rezende .

Remoção de carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração [manuscrito] / Andrêssa Rezende Pereira. - 2018.
97f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. PROAMB. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Produtos químicos agrícolas - Remoção. 2. Água - Purificação. 3. Cloração - Subprodutos. I. Aquino, Sérgio Francisco de. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 502:004



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



REMOÇÃO DE CARBENDAZIM DE ÁGUA POR PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO ACOPLADO À ADSORÇÃO OU CLORAÇÃO

Autora: Andréssa Rezende Pereira

Dissertação defendida e aprovada, em 05 de março de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino- Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Emanuel Manfred Freire Brandt
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Aníbal da Fonseca Santiago
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre comigo, principalmente nos momentos de desânimo e tristeza, e por ter me dado a oportunidade de realizar este sonho em um lugar de pessoas tão especiais. Eu sou muito feliz aqui!

Aos meus pais, agradeço toda a dedicação em me oferecer as melhores coisas da vida e por sempre me ensinarem que com honestidade podemos chegar a qualquer lugar. À minha irmã agradeço toda a motivação e alegria que transmite, me ensinando a levar a vida de forma mais leve. Aos meus avós, tios e primos agradeço por toda confiança e carinho.

Este trabalho só foi possível com a orientação do Sérgio, que é um exemplo da profissional que quero me tornar um dia. Por isso, agradeço a ele por todos os ensinamentos e pela paciência com minhas dificuldades. Além disso, agradeço ao LQTA como um todo. Hoje posso dizer com convicção que este é o melhor laboratório para se trabalhar no mundo! Lá fiz amigos que vou levar para sempre em minha vida.

Agradeço também ao Prof. Robson por possibilitar o desenvolvimento de parte deste trabalho e a todos do Laboratório de Espectrometria de Massas, que sempre se mostraram dispostos a ajudar em todos os momentos.

Aos meus grandes amigos de infância e da UFJF, que mesmo apesar da distância, sempre se mantiveram presentes dividindo suas alegrias e tristezas. Às meninas do apartamento 102S também agradeço pelo companheirismo de sempre.

Por fim gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa concedida e ao ProAmb, que colocou em meu caminho pessoas maravilhosas que são essenciais em minha vida. É o que a gente sempre diz: a turma 2016 é a melhor de todos os tempos!!

RESUMO

Apesar do carbendazim, fungicida da classe dos benzimidazóis, ser um dos 10 ingredientes ativos de pesticidas mais utilizados nas lavouras brasileiras, pouco se sabe a respeito da sua remoção pelos processos comumente utilizados nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs). Assim sendo, o objetivo deste trabalho é avaliar a remoção do carbendazim nas etapas de clarificação acoplada à adsorção e cloração em escala de bancada. Todos os ensaios foram feitos com dois tipos de água, de alta (~200 NTU) e baixa turbidez (~20 NTU), fixando-se a concentração inicial do agrotóxico em 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para a clarificação, foram testados os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e cloreto férrico em doses e pH otimizados previamente para a remoção de partículas suspensas da água. A adsorção com carvão ativado em pó (CAP) foi testada dosando-se o CAP (2,5; 5 e 10 mg.L^{-1}) juntamente com o coagulante ou após a clarificação. Já a cloração foi testada após a clarificação utilizando tempo de contato de até 30 min, sendo o hipoclorito de sódio o agente oxidante na dose inicial de Cl_2 igual a 2 mg.L^{-1} . A análise de carbendazim nas amostras de água foi feita por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS-IT-TOF) após validação do método analítico, que resultou em limites de detecção e quantificação de, respectivamente, 1,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 3,49 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A etapa de clarificação resultou em remoções variadas do agrotóxico, sendo o cloreto férrico mais eficiente para as águas de alta turbidez (67%) e o cloreto de polialumínio para águas de baixa turbidez (86%). Menor remoção de carbendazim foi observada na clarificação de águas de maior turbidez, possivelmente porque as partículas suspensas recobrem o hidróxido metálico formado (de carga positiva) diminuindo a área de contato e a interação com o carbendazim (de carga líquida negativa). A adição de CAP junto com o coagulante e como pós-tratamento não resultou em melhoria considerável da clarificação para pequenas doses de CAP (2,5 e 5 mg.L^{-1}), sendo verificada uma eficiência de remoção mais acentuada apenas na maior dose de CAP (10 mg.L^{-1}). Da mesma forma que na clarificação, a presença de partículas suspensas na água influenciou negativamente a adsorção do carbendazim, possivelmente devido ao recobrimento do adsorvente e redução de área e sítios de adsorção. A cloração acoplada à clarificação possibilitou elevada remoção de carbendazim, resultando em concentrações finais inferiores ao limite de quantificação do método. Porém, foi possível perceber a formação e acúmulo de subprodutos clorados do carbendazim, fazendo-se necessário um estudo mais detalhado para elucidação estrutural destes compostos e verificação de sua toxicidade.

Palavras-chave: remoção de agrotóxicos; tratamento de água; subprodutos.

ABSTRACT

Even though carbendazim, fungicide of benzimidazoles class, is one of the 10 active ingredients of pesticides most used in Brazilian agriculture, little is known about its removal by the processes commonly used in Water Treatment Plants (WTP). Therefore, the objective of this work is to evaluate the removal of carbendazim in the clarification steps coupled to adsorption and chlorination on a bench scale. All the tests were done with two types of water, high (~200 NTU) and low turbidity (~20 NTU), with the initial concentration of the pesticide being set at 250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. For clarification, aluminum sulfate, polyaluminium chloride and ferric chloride coagulants were tested in dosages and pH optimized previously for removal of suspended particles from the water. An adsorption with powdered activated carbon (PAC) was tested by dosing the PAC (2,5; 5 and 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) along with the coagulant or after clarification. Chlorination was tested after clarification using contact time of up to 30 min, sodium hypochlorite being the oxidizing agent at the initial dose of 2 $\text{mg CL}_2\cdot\text{L}^{-1}$. The analysis of carbendazim in the water samples was performed by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS-IT-TOF) after validation of the analytical method, which resulted in limits of detection and quantification of, respectively, 1,05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 3,49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The clarification step has resulted in varied removals of the pesticide, with ferric chloride being more efficient for high turbidity (67%) and polyaluminium chloride for low turbidity water (86%). Lower removal of carbendazim was observed in the clarification of waters with higher turbidity, possibly because the suspended particles cover the formed metal hydroxide (of positive charge), decreasing the contact area and the interaction with carbendazim (negative net charge). The addition of PAC together with the coagulant and after treatment did not result in a considerable improvement in the clarification for small doses of PAC (2,5 and 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); a more marked removal efficiency was verified only in the higher PAC dosage (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As in the clarification, the presence of suspended particles in the water negatively influenced the adsorption of carbendazim, possibly due to the coating of the adsorbent and reduction of adsorption area and adsorption sites. Chlorination associated with clarification enabled a high removal of carbendazim, resulting in final concentrations below the limit of quantification of the method. However, it was possible to observe the formation and accumulation of chlorinated by-products of carbendazim, making a more detailed study necessary for structural elucidation of these compounds and verification of their toxicity.

Keywords: pesticides removal; water treatment; by-products.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Dinâmica de poluentes orgânicos lançados no meio aquático.....	19
Figura 2 – Produtos da hidrólise do benomil em condições ácidas, neutras ou alcalinas.	20
Figura 3 – Concentração máxima, média e mínima de carbendazim em pontos de captação de água em estados brasileiros fornecida pelo Siságua referentes aos anos de 2014 a 2017.....	26
Figura 4 – Porcentagem de amostras que apresentaram concentrações iguais ou acima do VMP estabelecido pela Portaria nº 2914/2011, de acordo com os dados do Siságua.....	26
Figura 5 – Equipamento de Jarteste (a) e Flotatestes (b).	30
Figura 6 – Fluxograma das etapas do trabalho.	37
Figura 7 – Procedimento de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura....	43
Figura 8 – Aparato de secagem sob fluxo de nitrogênio gasoso.	43
Figura 9 – Cromatógrafo líquido acoplado à espectrometria de massas – LCMS-IT-TOF.	44
Figura 10 – Cromatograma do íon selecionado para carbendazim (concentração = 500 µg.L ⁻¹ ; m/z íon precursor = 192,0768; tempo de retenção = 1,737 min).	50
Figura 11 – Espectro de massas do carbendazim (m/z íon encontrado = 192,0790).	50
Figura 12 – Curvas analíticas de calibração construídas para determinação de carbendazim e os respectivos R ²	53
Figura 13 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação com SA, PAC e CF, para água de elevada turbidez.	58
Figura 14 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação com SA, PAC e CF, para água de baixa turbidez.....	58
Figura 15 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação utilizando SA, PAC e CF em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.....	59
Figura 16 – Recobrimento do precipitado de alumínio pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez.	60
Figura 17 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (adição junto com o coagulante) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , para água de elevada turbidez.	62
Figura 18 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (adição junto com o coagulante) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , para água de baixa turbidez.	62

Figura 19 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (junto com o coagulante) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.	63
Figura 20 – Recobrimento do CAP pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez.	64
Figura 21 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , para água de elevada turbidez (turbidez inicial = 200 NTU e turbidez da água clarificada = 3,0 ± 0,3 NTU).....	66
Figura 22 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , para água de baixa turbidez (turbidez inicial = ~20 NTU e turbidez da água clarificada = 1,7 ± 0,2 NTU).	66
Figura 23 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L ⁻¹ , em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.	67
Figura 24 – Variação da concentração de carbendazim durante o ensaio de cloração (Cl ₂ inicial = 2 mg.L ⁻¹), precedido da etapa de clarificação para águas de alta turbidez e baixa turbidez.	70
Figura 25 – Gráfico utilizado para avaliar o ajuste dos modelos utilizados para águas de alta turbidez.	72
Figura 26 – Gráfico utilizado para avaliar o ajuste dos modelos utilizados para águas de baixa turbidez.	72
Figura 27 – Ajuste das concentrações de carbendazim aos modelos de primeira ordem para águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.	73
Figura 28 – Espectro referente ao tempo de contato de 5 min com os possíveis subprodutos identificados.	74
Figura 29 – Espectro referente aos ensaios com água de alta turbidez com os possíveis subprodutos identificados.	74
Figura 30 – Espectro referente aos ensaios com águas de baixa turbidez com os possíveis subprodutos identificados.	75
Figura 31 – Variação da intensidade em função do tempo de contato para os picos: a) m/z=188,0607; b) m/z=200,0808.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo de ingredientes ativos no Brasil para o ano de 2014.	17
Tabela 2 – Agrotóxicos contemplados na Portaria nº 2914/2011 e seus respectivos valores máximos permitidos nas águas de abastecimento público.	18
Tabela 3 – Principais propriedades físico-químicas de agrotóxicos e a importância destas. ...	19
Tabela 4 – Características dos fungicidas benomil e carbendazim.	21
Tabela 5 – Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do agrotóxico carbendazim em outros países.	23
Tabela 6 – Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do agrotóxico carbendazim no Brasil.	24
Tabela 7 – Eficiências de remoção dos agrotóxicos benomil e carbendazim encontradas na bibliografia internacional.	35
Tabela 8 – Características das águas brutas de alta e baixa turbidez utilizada nos ensaios. ...	38
Tabela 9 – Parâmetros utilizados no Jarteste para as etapas de tratamento.	39
Tabela 10 – Faixas de variação de dose de coagulante e pH final adotadas.	39
Tabela 11 – Parâmetros usados na espectrometria de massas.	44
Tabela 12 – Avaliação do efeito matriz para as quatro amostras contendo carbendazim.	51
Tabela 13 – Avaliação do efeito residual na determinação de carbendazim.	52
Tabela 14 – Coeficiente de variação de triplicatas injeções dos padrões de 25, 167 e 500 µg.L ⁻¹ de carbendazim.	54
Tabela 15 – Índice de recuperação do procedimento de extração utilizado no presente trabalho.	54
Tabela 16 – Condição otimizada para remoção de turbidez de águas de ~200 NTU.	55
Tabela 17 – Condição otimizada para remoção de turbidez de águas de ~20 NTU.	55
Tabela 18 – Resultado dos ensaios de clarificação para águas de alta e baixa turbidez.	57
Tabela 19 – Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (adicionado juntamente com o coagulante) para águas de alta e baixa turbidez.	61
Tabela 20 – Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (pós-tratamento) para águas de alta e baixa turbidez (3,0 ± 0,3 NTU e 1,7 ± 0,2 NTU).	65
Tabela 21 – Resultados dos ensaios de cloração pós-clarificação para águas de alta e baixa turbidez (faixa de turbidez inicial: 3,0 ± 0,3 NTU e 1,7 ± 0,2 NTU).	69
Tabela 22 – Demanda de cloro em função do tempo de contato para os ensaios com águas de alta e baixa turbidez.	72

Tabela 23 – Possíveis fórmulas moleculares dos íons de m/z 188,0607 e m/z 200,0808.	76
Tabela 24 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com sulfato de alumínio.	88
Tabela 25 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com cloreto de polialumínio.	90
Tabela 26 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com cloreto de férrico.	91
Tabela 27 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com sulfato de alumínio.	92
Tabela 28 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com cloreto de polialumínio.	94
Tabela 29 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com cloreto férrico.	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CA – Carvão Ativado

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CF – Cloreto Férrico

DPD – N,N-dietil-p-fenileno-diamina

ETA – Estação de Tratamento de Água

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDA – Ingestão Diária Aceitável

IMA – Instituto Mineiro de Agropecuária

IT – *Íon Trap*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K'_H – Constante de Henry adimensional

K_{oc} – Coeficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico

K_{ow} – Coeficiente de Partição Octanol-Água

LC – *Liquid Chromatography*

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MBC – Metil 2-benzimidazolcarbamato

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MON – Matéria Orgânica Natural

MS – *Mass Spectrometer*

NBR – Norma Brasileira

NTU – *Nefelometric Turbidity Unit*

PAC – Cloreto de Polialumínio

PCZ – Ponto de Carga Zero

pH – Potencial Hidrogeniônico

pK_a – Constante de Dissociação Ácida

POA – Processo Oxidativo Avançado

RMSE – *Root Mean Square Error*

SA – Sulfato de Alumínio

SEMAE – Serviço Municipal de Água e Esgoto

SPE – *Solid Phase Extraction*

TC – Tempo de Contato

THM – Trihalometanos

TOF – *Time of Flight*

uH – Unidade Hazen

UHPLC – *Ultra High-Performance Liquid Chromatography*

UV – Ultravioleta

VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Agrotóxicos e qualidade de água para consumo humano no Brasil	16
3.2	Agrotóxicos no ambiente aquático	18
3.3	Características físico-químicas do benomil e carbendazim	20
3.4	Monitoramento de carbendazim em águas	23
3.5	Técnicas de tratamento de água	28
3.5.1	<i>Ciclo completo</i>	28
3.5.2	<i>Adsorção em carvão ativado</i>	31
3.5.3	<i>Cloração</i>	32
3.6	Tecnologias utilizadas para a remoção de agrotóxicos.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Equipamentos e reagentes utilizados	37
4.2	Etapa 1: Otimização das condições tratamento por clarificação para águas de baixa e alta turbidez	38
4.3	Etapa 2: Remoção do agrotóxico por clarificação	40
4.4	Etapa 3: Clarificação seguida de adsorção em carvão ativado	40
4.5	Etapa 4: Clarificação seguida de cloração	41
4.6	Preparo de amostras para análise de carbendazim.....	42
4.7	Desenvolvimento do método analítico para análise do agrotóxico	43
4.8	Validação do método analítico	45
4.8.1	<i>Seletividade</i>	45
4.8.2	<i>Efeito Matriz</i>	45
4.8.3	<i>Efeito residual</i>	46
4.8.4	<i>Curva de calibração e linearidade</i>	46
4.8.5	<i>Limites de detecção e quantificação do método</i>	46
4.8.6	<i>Precisão</i>	47
4.8.7	<i>Exatidão</i>	47
4.9	Estudo da cinética de degradação do carbendazim com cloro.....	47
4.10	Ensaio para a identificação de subprodutos	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Validação do método	50
5.1.1	<i>Seletividade</i>	50

5.1.2	<i>Efeito matriz</i>	51
5.1.3	<i>Efeito Residual</i>	51
5.1.4	<i>Curva de calibração e linearidade</i>	52
5.1.5	<i>Limites de detecção e quantificação</i>	53
5.1.6	<i>Precisão</i>	53
5.1.7	<i>Exatidão</i>	54
5.2	Etapa 1: Otimização das condições de tratamento por clarificação (sem filtração) para águas de baixa e alta turbidez	54
5.3	Etapa 2: Clarificação para remoção de carbendazim	56
5.4	Etapa 3: Clarificação seguida de adsorção em carvão ativado	61
5.4.1	<i>Adição de CAP juntamente com o coagulante</i>	61
5.4.2	<i>CAP como pós-tratamento da clarificação</i>	65
5.5	Etapa 4: Clarificação seguida de cloração	68
5.5.1	<i>Degradação de carbendazim por cloração</i>	68
5.5.2	<i>Cinética de degradação do carbendazim</i>	72
5.5.3	<i>Possíveis subprodutos de carbendazim por meio da cloração</i>	73
6	CONCLUSÃO	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICE A – Ensaio de otimização da etapa de clarificação.	88

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento exponencial da população mundial acarretou em uma maior demanda de alimentos, fazendo-se necessária a utilização de práticas para aumentar a produtividade agrícola. O uso de agrotóxicos é uma das mais importantes técnicas adotadas na área rural, pois auxilia no controle de doenças que podem prejudicar o desenvolvimento das culturas. A utilização de agrotóxicos também tem sido verificada no meio urbano e industrial.

Contudo, o uso de agrotóxicos pode levar à contaminação do solo e das águas, superficiais e subterrâneas. Após a aplicação, a molécula do agrotóxico atinge o solo podendo se adsorver a partículas minerais e orgânicas presentes neste ou se infiltrar juntamente com a água de precipitação. Em seguida existe a possibilidade de ser carregada para aquíferos subterrâneos ou corpos d'água superficiais, o que depende das condições ambientais e das suas propriedades químicas. Adicionalmente, compostos orgânicos como os agrotóxicos sofrem biodegradação pela ação de microrganismos aeróbios ou anaeróbios, presentes no solo ou na água; fotólise ou fotodecomposição causada pela exposição à radiação; e ainda hidrólise em presença de água e volatilização (HOLVOET; SEUNTJENS; VANROLLEGHEM, 2007; SENS *et al.*, 2009; STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que define o padrão de potabilidade no Brasil, estabelece Valores Máximos Permitidos (VMPs) em água de consumo humano para uma série de compostos químicos, dentre os quais os agrotóxicos. Os valores de VMP para tais compostos são obtidos por meio de metodologias de avaliação de risco, que seguem as seguintes etapas: identificação dos efeitos adversos à saúde que o composto pode oferecer à população; avaliação do potencial do composto de causar determinada “resposta” (efeito adverso) para diversos níveis de exposição; determinação da magnitude da exposição e caracterização da população exposta; e por fim, determinação do risco da exposição a partir do conhecimento da concentração do composto na água e da quantidade de água consumida (BASTOS; BEVILACQUA; MIERZWA, 2009; FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009). Conhecendo-se o risco que os agrotóxicos podem oferecer à saúde da população exposta, o tratamento de águas de abastecimento deve oferecer a remoção destas substâncias de forma que suas concentrações estejam dentro do padrão estabelecido na Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011; OLIVEIRA, 2011; ORMAD *et al.*, 2008).

Em estações de tratamento de água (ETAs) de ciclo completo, nas etapas de coagulação/floculação, decantação e filtração, a eficiência de remoção de determinados

agrotóxicos não ultrapassa 40%, mesmo com elevadas doses de coagulante, sendo necessária a associação de processos mais eficazes para esse fim (FALEIROS, 2008; GORZA, 2012; PHAM; NGUYEN; VAN DER BRUGGEN, 2013; SANCHES *et al.*, 2013; SOARES, 2011). Acredita-se que no tratamento de ciclo completo, a desinfecção seja a etapa mais eficiente na remoção de substâncias dissolvidas, como os agrotóxicos, muito embora o uso de compostos à base de cloro ou ozônio podem causar a formação de subprodutos (ORMAD *et al.*, 2008). O uso da radiação ultravioleta (UV) e processos oxidativos avançados (POAs) oferecem boas remoções, porém muitas vezes o tempo de exposição necessário para alcançá-las, assim como os custos destes processos, são altos, tornando inviável a sua utilização em ETAs (ABDESSALEM *et al.*, 2010; DERBALAH; ISMAIL; SHAHEEN, 2013; HUNG; WOHLERS; THIEMAN, 2002; OLIVEIRA, 2011; PIMENTA, 2013; SANCHES; CRESPO; PEREIRA, 2010; SANCHES *et al.*, 2013). A separação por membranas também é um processo de separação que tem sido testado para a remoção de agrotóxicos, devido ao baixo tempo de detenção hidráulica e baixo consumo de produtos químicos, porém também apresenta custos mais altos quando comparado às etapas do ciclo completo (RIBEIRO, 2002). Por fim, a adsorção em carvão ativado tem se mostrado eficiente para a remoção de agrotóxicos, e embora também eleve o custo do tratamento, tem sido considerada a opção tecnológica que apresenta melhor custo-benefício para a remoção de vários contaminantes orgânicos (BOTTREL, 2012; GORZA, 2012; PHAM; NGUYEN; VAN DER BRUGGEN, 2013).

Tendo em vista os riscos à saúde humana pela ingestão de água contendo carbendazim, sua ampla utilização no Brasil e a escassez de estudos sobre a sua remoção por processos utilizados na potabilização de água, o presente estudo propõe avaliar a remoção deste fungicida na clarificação da água com diferentes coagulantes associada a processos de adsorção com carvão ativado ou cloração com hipoclorito de sódio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar, em escala de bancada, a eficiência de remoção do agrotóxico carbendazim de águas naturais pelo processo de clarificação acoplado à adsorção ou à cloração.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de carbendazim na etapa de clarificação com três coagulantes, na condição otimizada para remoção partículas suspensas de águas de elevada (~200 NTU) e pequena (~20 NTU) turbidez;
- Avaliar a remoção de carbendazim pela adsorção em carvão ativado em pó quando o mesmo é adicionado juntamente com o coagulante ou após a etapa de clarificação;
- Avaliar a cinética de oxidação do carbendazim pelo hipoclorito de sódio e verificar se o processo leva à formação de subprodutos clorados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Agrotóxicos e qualidade de água para consumo humano no Brasil

Agrotóxicos são compostos químicos usados no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de alimentos, pastagens e florestas, podendo estar presentes também no ambiente urbano e industrial. No uso agrícola, estas substâncias têm como objetivo interromper a ação danosa de seres vivos que comprometem o desenvolvimento das culturas, porém seu uso impróprio pode causar efeitos negativos à saúde pública e ao meio ambiente (IMA, 2016; MMA, 2016).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), a partir do ano de 2008 o Brasil assumiu a posição de maior consumidor de agrotóxicos no mundo, visto que o país se destaca na produção de alimentos e matérias-primas. Perante este cenário e o desenvolvimento de estudos a respeito das propriedades toxicológicas destes compostos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) vêm restringindo ou proibindo o uso e comercialização de determinados agrotóxicos.

Os agrotóxicos são classificados de acordo com o organismo que se deseja eliminar, sendo mais utilizados os inseticidas, herbicidas e fungicidas. Estes compostos também podem ser divididos de acordo com a classe química, como os organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, piretróides, dentre outros (BAIRD, 2002).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2014 os dez princípios ativos mais utilizados no país foram os herbicidas glifosato, 2,4-D e atrazina; os inseticidas acefato, clorpirifós, metomil e imidacloprido; e os fungicidas mancozebe, carbendazim e tiofanato-metílico (também precursor de carbendazim), como destacado na Tabela 1. O consumo total destes compostos no Brasil neste mesmo ano chegou a 326.039 toneladas, destacando o país no ranking mundial.

Tabela 1 – Consumo de ingredientes ativos no Brasil para o ano de 2014.

AGROTÓXICOS	CONSUMO (toneladas)
Herbicida – Glifosato	193.947,90
Herbicida – 2,4-D ácido	36.513,50
Inseticida – Acefato	26.190,50
Inseticida – Clorpirifós	16.452,80
Herbicida – Atrazina	13.911,40
Fungicida – Mancozebe	12.273,90
Inseticida – Metomil	9.801,10
Inseticida – Imidacloprido	7.951,40
Fungicida – Carbedazim	5.141,10
Fungicida – Tiofanato-metílico	3.855,50

Fonte: IBGE (2016)

A Portaria do Ministério da Saúde que estabelece o padrão de potabilidade da água de consumo humano para minimizar os riscos oferecidos à saúde da população, sofre atualizações periódicas conforme previsto na própria Portaria, tanto com relação aos VMPs quanto na exclusão ou inclusão de substâncias. Estas modificações são baseadas em evidências epidemiológicas e toxicológicas, no potencial tóxico dos compostos presentes na água, na intensidade de uso de tais substâncias no país e na comparação com normas internacionais (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009; SENS *et al.*, 2009).

Sendo assim, em 2011, entrou em vigor a Portaria nº 2914, revogando a antiga Portaria nº 518 de 2004. Na Tabela 2 são mostrados os 27 compostos e seus metabólitos presentes na categoria “Agrotóxicos” da Portaria nº 2914/2011 e seus respectivos VMPs. Esta Portaria estabelece que o plano de amostragem para agrotóxicos deve levar em consideração o uso e a sazonalidade das culturas presentes na bacia hidrográfica a qual o manancial utilizado está inserido. Além disso, fica estabelecido que, no mínimo uma amostra seja coletada na saída do tratamento utilizado na ETA, além de uma amostra na rede de distribuição de água tratada, ambas com frequência mínima de seis meses, a fim de detectar e/ou quantificar os agrotóxicos presentes.

Dentre os onze agrotóxicos acrescentados, alguns foram pouco monitorados em águas brasileiras ou ainda não foram estudados de forma satisfatória. No caso de estudos de remoção dos compostos em tecnologias de tratamento de água, a eficiência para o agrotóxico benomil e seu metabólito carbendazim ainda não é conhecida, principalmente em técnicas convencionais utilizadas nas ETAs. Vale destacar que o carbendazim está entre os dez agrotóxicos mais utilizados no Brasil, sendo que no ano de 2014 foram comercializadas 5.141,10 toneladas desse composto (IBGE, 2016).

Tabela 2 – Agrotóxicos contemplados na Portaria nº 2914/2011 e seus respectivos valores máximos permitidos nas águas de abastecimento público.

Agrotóxicos	Valor máximo permitido ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Agrotóxicos	Valor máximo permitido ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
2,4 D + 2,4,5 T	30	Lindano (gama HCH)	2
Alaclor	20	Mancozebe*	180
Aldicarbe + aldicarbesulfona +aldicarbesulfóxido*	10	Metamidofós*	12
Aldrin + Dieldrin	0,03	Metolacoloro	10
Atrazina	2	Molinato	6
Carbendazim + benomil*	120	Parationa metílica*	9
Carbofurano*	7	Pendimentalina	20
Clordano	0,2	Permetrina	20
Clorpirifós + clorpirifós-oxon*	30	Profenofós*	60
DDT+DDD+DDE	1	Simazina	2
Diuron*	90	Tebuconazol*	180
Endossulfan (α, β e sais)	20	Terbufós*	1,2
Endrin	0,6	Trifluralina	20
Glifosato + AMPA	500		

*agrotóxicos incluídos na última atualização do padrão de potabilidade.

3.2 Agrotóxicos no ambiente aquático

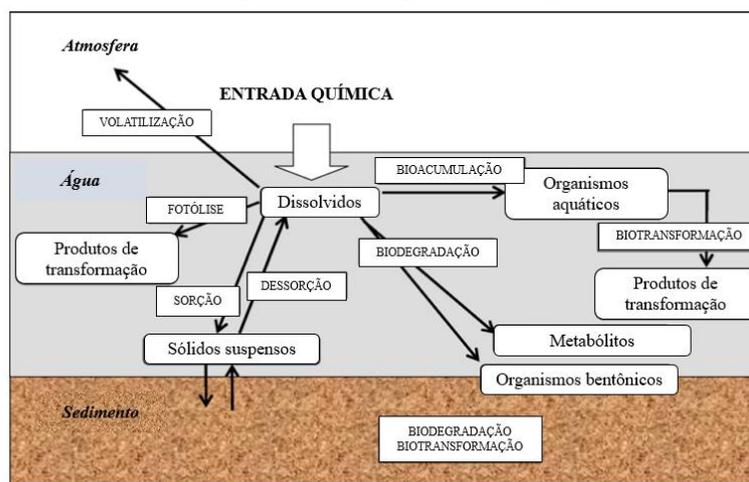
No ambiente aquático, os agrotóxicos podem sofrer uma série de processos físicos, químicos ou biológicos, tais como sorção/dessorção, volatilização, fotólise, biodegradação, bioacumulação e biotransformação, conforme mostra a Figura 1. Os dois mecanismos de maior impacto no destino ambiental de agrotóxicos são os processos de sorção/dessorção e biodegradação. (HOLVOET; SEUNTJENS; VANROLLEGHEM, 2007).

Estes mecanismos são controlados pelas propriedades físico-químicas dos compostos, tais como a solubilidade em água, o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, a constante da Lei de Henry, a especiação e a meia-vida no solo e na água. Utilizando estas propriedades, é possível prever o potencial de contaminação em águas superficiais e subterrâneas o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas por meio do método de GUS e o método de Goss (MILHOME *et al.*, 2009).

As características do solo, do clima e as propriedades dos compostos influenciam no destino dos agrotóxicos após serem aplicados nas culturas. A molécula do composto pode ser adsorvida em partículas presentes no solo e ficar indisponível; pode ser liberada na água e em seguida ser absorvida pelas raízes das plantas; pode lixiviar-se até atingir as camadas mais profundas do

solo, chegando até aquíferos subterrâneos; ser carregada juntamente com o escoamento superficial, atingindo rios, córregos e lagos; ou ser volatilizada. Além disso, pode ser transformada por meio de reações químicas bióticas ou abióticas, de forma completa ou incompleta, o que leva à formação de metabólitos (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

Figura 1 – Dinâmica de poluentes orgânicos lançados no meio aquático.



Fonte: Adaptado de Holvoet, Seuntjens e Vanrollegem (2007)

O comportamento de compostos agrotóxicos no meio ambiente irá depender de suas propriedades físico-químicas, listadas na Tabela 3, com a respectiva importância.

Tabela 3 – Principais propriedades físico-químicas de agrotóxicos e a importância destas.

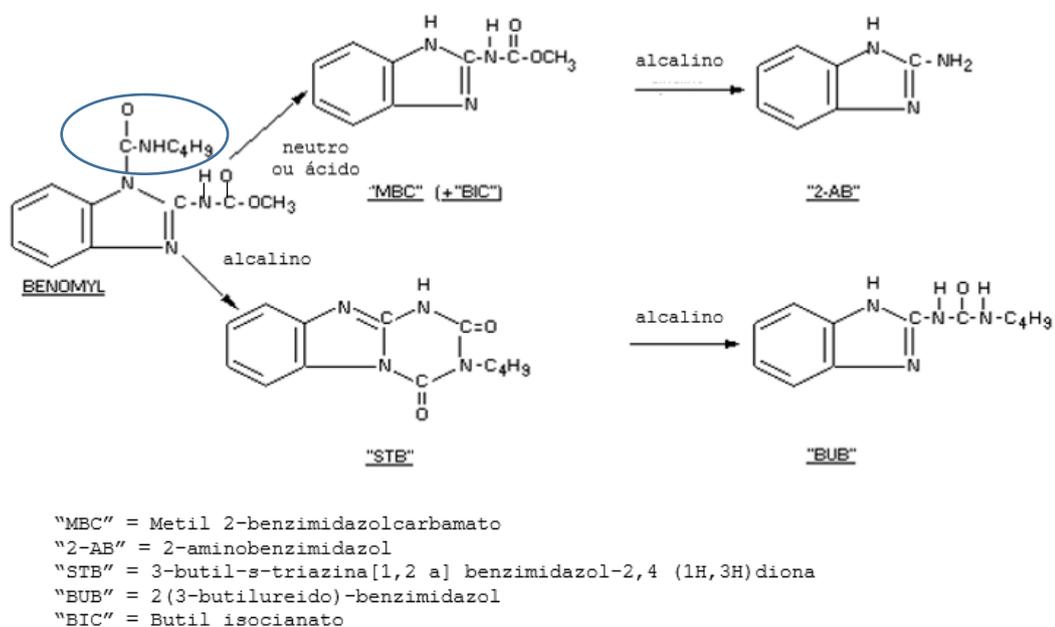
PROPRIEDADES	IMPORTÂNCIA
Solubilidade em água	Indica a possibilidade de carreamento do composto em águas de chuva/irrigação, associação deste ao solo e mobilidade em aquíferos e águas superficiais.
Coefficiente de partição octanol-água (K_{ow})	Estima a hidrofobicidade ou tendência à partição do composto em uma fração (sólida ou líquida) de baixa polaridade.
Coefficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico (K_{oc})	Estima a adsorção de substâncias ao conteúdo orgânico, determinando a mobilidade no solo.
Constante adimensional de Henry (K'_H*)	Indica a tendência à volatilização para compostos com $K'_H > 10^{-4}$. A partir desta, pode-se obter a relação K'_H/K_{ow} , que indica a tendência de retenção da substância em partículas em fase sólida ou líquida.
Constante de dissociação ácida (K_a)	Indica a acidez, ou seja, a capacidade do composto em liberar prótons (H^+) em solução aquosa, confirmando a especiação do composto.
Tempo de meia-vida	É o tempo necessário para que a quantidade inicial do composto se reduza em 50% devido às reações de hidrólise.

* $K'_H = K_H \cdot R \cdot T$

3.3 Características físico-químicas do benomil e carbendazim

O benomil (Metil 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbamato) e o carbendazim, também conhecido como MBC (Metil 2-benzimidazolcarbamato), são agrotóxicos do tipo fungicidas pertencentes ao grupo químico benzimidazol. O benomil, que atualmente tem seu uso proibido no país, é instável no meio ambiente e tem como principal subproduto o carbendazim (ZAMORA *et al.*, 2009). Assim a quantificação dos dois compostos é normalmente feita de forma concomitante, sendo observado na Portaria nº 2914/2011 um VMP total para os dois compostos. A seguir, na Figura 2, são mostrados os produtos da hidrólise do benomil, incluindo o carbendazim (MBC).

Figura 2 – Produtos da hidrólise do benomil em condições ácidas, neutras ou alcalinas.



Fonte: Adaptado de INCHEM (2017)

Como mencionado anteriormente, o destino e o comportamento destes compostos no meio ambiente, tanto no meio aquático, quanto no solo, será determinado por suas respectivas propriedades físico-químicas. Para se determinar o comportamento dos agrotóxicos no solo e água, é importante conhecer as características físico-químicas destes, que são mostradas na Tabela 4.

A solubilidade em água de uma substância representa a quantidade máxima desta que pode estar dissolvida a uma determinada temperatura (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011). No caso dos agrotóxicos em estudo, ambos apresentam baixa solubilidade (menor que 50 mg.L⁻¹)

de acordo com a IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Vale destacar que esta classificação utiliza um valor de referência elevado, visto que estes compostos normalmente apresentam solubilidade bem inferior. Já a meia-vida representa o tempo necessário para a redução da metade da quantidade de um composto, indicando a estabilidade deste em determinado meio, como solo ou água, sob determinadas condições (MILHOME *et al.*, 2009). O benomil apresenta meia-vida na água em torno de 2 horas, uma vez que o grupo amida pode ser hidrolisado conforme destacado na Figura 2, enquanto que o carbendazim é mais estável, apresentando meia-vida de aproximadamente 34 dias na água (IUPAC, 2016).

Tabela 4 – Características dos fungicidas benomil e carbendazim.

Agrotóxico	Benomil	Carbendazim
Uso	Arroz, banana, café, tomate e uva	Algodão, arroz, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo
Classe	Fungicida	Fungicida
Classe toxicológica	Medianamente tóxico	Medianamente tóxico
Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂
Massa molar (g.mol ⁻¹)	290,3	191,2
Solubilidade em água a 20°C (mg.L ⁻¹)	2	8
Meia-vida na água	2h	34 dias
K _{ow} a 20°C (pH 7)	25,1	30,2
Log K _{ow}	1,40	1,48
K' _H a 20°C (adimensional)	2,02 x 10 ⁻⁷	8,82 x 10 ⁻⁷
K _{oc} (cm ³ .g ⁻¹)	1900	200
pK _a a 25°C	4,48	4,2
IDA* (mg.kg ⁻¹ .dia ⁻¹)	0,10	0,02
Número CAS	17804-35-2	10605-21-7

* Ingestão Diária Aceitável

Fonte: ANVISA (2018); Gaspar *et al.* (2005); IUPAC (2016); Marques *et al.* (2003)

O coeficiente K_{ow} está relacionado com a hidrofobicidade do composto, sendo que substâncias com log K_{ow} menor que 2,5 apresentam característica hidrofílica, tendo maior afinidade com a água e baixa tendência em se associar à fração sólida hidrofóbica ou tecido adiposo (ROGERS, 1996). Neste caso, os agrotóxicos benomil e carbendazim tem baixa tendência a se associar à fração sólida hidrofóbica, ou seja, tais compostos podem ser considerados bastante hidrofílicos e, portanto, com grande capacidade de difusão em ambientes aquosos.

A constante de Henry adimensional, (K'_H) estima a volatilidade dos compostos, sendo este processo expressivo para compostos com K'_H>10⁻⁴, o que não é verificado para benomil e carbendazim. Adicionalmente a esta constante, o coeficiente K_{ow} também pode influenciar no

processo de volatilização, já que substâncias com este valor elevado tendem a ficar retidas em partículas sólidas. Assim, substâncias com relação $K'_H/K_{ow} > 10^{-9}$ possuem potencial de volatilização, mesmo que K'_H seja menor que 10^{-4} , como ocorre com benomil ($K'_H/K_{ow} = 8,05 \times 10^{-9}$) e carbendazim ($K'_H/K_{ow} = 2,92 \times 10^{-8}$) (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; ROGERS, 1996).

Com relação ao K_{oc} , quanto maior este valor, maior será a tendência de sorção no solo, e menor será sua mobilidade ($K_{oc} > 10000$ indica sorção forte ao solo). Sendo assim, o benomil apresenta baixa mobilidade no solo e o carbendazim é considerado moderadamente móvel (BARCELÓ; HENNION, 1997 *apud* MILHOME *et al.*, 2009). Por sua vez, o pK_a é o anti-log da constante de acidez (K_a) que permite estimar a distribuição de espécies iônicas (desprotonadas) e não iônicas (neutras) de determinado composto. Se o pH do meio for maior que o pK_a , a concentração da fração aniônica (carregada negativamente) do agrotóxico será predominante, ao passo que se o pH for menor que o pK_a , a fração neutra ou eventualmente protonada (carregada positivamente) do composto será predominante. Segundo Barceló e Hennion (1997) *apud* Milhome *et al.* (2009), compostos aniônicos tendem a ser lixiviados mais facilmente no solo. Dessa forma, em pH próximo à neutralidade, as duas substâncias em estudo podem se lixiviar com certa facilidade devido à repulsão eletrostática com as partículas negativas do solo. Caso o pH do meio seja inferior ao pK_a , só haverá interação de natureza hidrofóbica do composto com a matéria orgânica do solo ou com minerais menos hidrofílicos.

De acordo com a IUPAC (2016), o benomil apresenta baixo potencial de bioacumulação e o carbendazim não deve sofrer este processo, oferecendo baixa toxicidade a mamíferos. Porém, o benomil pode causar efeitos nocivos ao desenvolvimento e à fertilidade humana, sendo moderadamente tóxico para pássaros, abelhas, minhocas e à maioria dos organismos aquáticos. No caso do carbendazim, este é relatado como tóxico na reprodução e desenvolvimento humano, sendo moderadamente tóxico a abelhas e organismos aquáticos, além de muito tóxico para minhocas (IUPAC, 2016).

Adicionalmente, Morinaga *et al.* (2004) e Rama *et al.* (2014) verificaram que o benomil é potencial desregulador endócrino proporcionando atividade estrogênica em humanos. McKinlay *et al.* (2008) também constataram que a exposição aguda ou crônica ao benomil e carbendazim contribuiu expressivamente no desenvolvimento de patologias relacionadas à exposição estrogênica.

3.4 Monitoramento de carbendazim em águas

Visto que o benomil é rapidamente transformado em carbendazim após aplicação nas culturas, os estudos de monitoramento são voltados para este composto. Nas Tabelas 5 e 6 são mostradas as concentrações de carbendazim detectadas em águas internacionais e brasileiras, respectivamente. Grande parte dos trabalhos encontrados, tanto na bibliografia nacional quanto internacional, utiliza a extração em fase sólida para o preparo das amostras juntamente com a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas para quantificação dos referidos compostos.

Tabela 5 – Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do agrotóxico carbendazim em outros países.

Fonte de água e local de amostragem	Preparo da amostra	Técnica de análise	LD ^a (µg.L ⁻¹)	LQ ^b (µg.L ⁻¹)	Concentração ^c reportada (µg.L ⁻¹)	Ref.
Superficial (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna Luna C18 (150 x 2,0 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) água	1 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻⁵	0,079	(1)
Superficial (Ruanda)	SPE (cartucho Sep-Pak)	LC-MS/MS; Coluna Waters HSS T3 (1,8 µm); Fase móvel: (A) água (B) acetonitrila	0,005	0,0015	0,015	(2)
Superficial (Macedônia)	NI	UHPLC-QTOF-MS; Coluna HSS T3 (150 x 2,1 mm); Fase móvel: (A) ác. fórmico (B) metanol	2,9 x 10 ⁻⁴	9,5 x 10 ⁻⁴	0,099	(3)
Superficial (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna Luna C18 (150 mm x 2,0 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) água	1 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻⁵	0,382	(4)
Superficial (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna Luna C18 (15,0 x 0,21 cm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	1 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻⁵	0,012	(5)
Subterrânea (China)	NI	LC-TOF-MS; Fase móvel: (A) metanol (B) água	NI	NI	1,6	(6)
Superficial (Portugal)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18; Fase móvel: (A) metanol (B) água ultrapura	NI	NI	0,045	(7)
Superficial (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18 (15,0 x 0,21 cm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,01	0,04	0,7	(8)
Superficial (Sérvia)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18 (75 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) água deionizada (C) ác. acético	0,001	0,003	0,029	(9)
Superficial (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	HPLC-ESI-MS; Coluna C18 (150 x 2,0 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) ác. acético	0,02	0,05	5,5	(10)
Superficial (Japão)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS; Fase móvel: (A) acetonitrila (B) água	0,3	0,8	0,32	(11)

^a Limite de Detecção; ^b Limite de Quantificação; ^c Concentração Máxima; NI=Não Informado; LC=Liquid Chromatography; MS=Mass Spectrometry; SPE=Solid Phase Extraction; HPLC=High Performance Liquid Chromatography; UHPLC=Ultra High Performance Liquid Chromatography; ESI=Electrospray Ionization; TOF=Time Of Flight; QTOF=Quadrupole Time Of Flight

(1) Aguilar *et al.* (2017); (2) Houbraken *et al.* (2017); (3) Stipaničev *et al.* (2017); (4) Ccancapa *et al.* (2016a); (5) Ccancapa *et al.* (2016b); (6) Kong *et al.* (2016); (7) Gonzalez-Rey *et al.* (2015); (8) Masiá *et al.* (2015); (9) Radović *et al.* (2015); (10) Vega, Frenich e Vidal (2005); (11) Makihata, Kawamoto e Teranishi (2003).

Tabela 6 – Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do agrotóxico carbendazim no Brasil.

Fonte de água	Local de amostragem	Preparo da amostra	Técnica de análise	LD ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração ^c reportada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ref.
Superficial	São Paulo (SP)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna C18 (2,1 x 30 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	NI	$1,2 \times 10^{-3}$	0,162	(1)
Superficial	Guarapuava (PR)	Extração líquido- líquido	LC-MS/MS; Coluna C18 (150 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	NI	NI	0,18	(2)
Superficial	Porto Alegre (RS)	SPE (Cartucho Strata X)	LC-MS/MS; Coluna C18 (2,1 x 100 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,02	0,1	< LQ	(3)
Superficial	Estado de SP	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna C18 (2,1 x 30 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,001	0,002	0,8	(4)
Abastecimento	Campinas (SP)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS	NI	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	(5)
Subterrânea	Campo Verde (MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (150 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) água (B) acetoneitrila	0,75	0,99	12	(6)
Superficial	Porto Alegre (RS)	SPE	LC-MS/MS	NI	NI	0,4	(7)
Subterrânea	Primavera do Leste (MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (20 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) acetoneitrila (B) água	0,11	0,41	< LQ	(8)
Água de chuva	Primavera do Leste (MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (250 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) acetoneitrila (B) água	0,11	0,41	4,2	(9)
Superficial	Arari (MA)	SPE (cartucho C18 octadecil sílica)	Imunoensaio ELISA (kit contendo placas com micro-orifícios cobertos com anticorpos)	40	NI	> 80	(10)
Superficial	Uruçuí (PI) e Benedito Leite (MA)	Extração líquido- líquido	GC – ECD/FPD	$0,2 \times 10^{-3}$	NI	< LQ	(11)

^a Limite de Detecção; ^b Limite de Quantificação; ^c Concentração Máxima; NI=Não Informado; LC=Liquid Chromatography; MS=Mass Spectrometry; SPE=Solid Phase Extraction; HPLC=High Performance Liquid Chromatography; DAD=Diode Array Detector; ESI=Electrospray Ionization; GC=Gas Chromatography; ECD=Electron Capture Detector; FPD=Flame Photometric Detector

(1) López-Doval *et al.* (2017); (2) Azevedo, Moura e Santos (2016); (3) Zini (2016); (4) Montagner *et al.* (2014); (5) Solano (2014); (6) Ribeiro *et al.* (2013); (7) Todeschini e Sander (2011) *apud* Todeschini (2013); (8) Carbo *et al.* (2008); (9) Souza (2006); (10) Gaspar *et al.* (2005); (11) Marques *et al.* (2002).

Em países como China, Portugal, Espanha, Sérvia e Japão, o carbendazim foi detectado em amostras de água superficial e subterrânea, com concentrações entre 0,012 e 5,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 5). Apesar das concentrações reportadas serem inferiores ao VMP estabelecido pelo padrão de

potabilidade brasileiro, é necessário um maior número de estudos de monitoramento e técnicas de remoção para subsidiar companhias de saneamento na eventualidade de águas apresentarem concentrações desse composto acima do VMP.

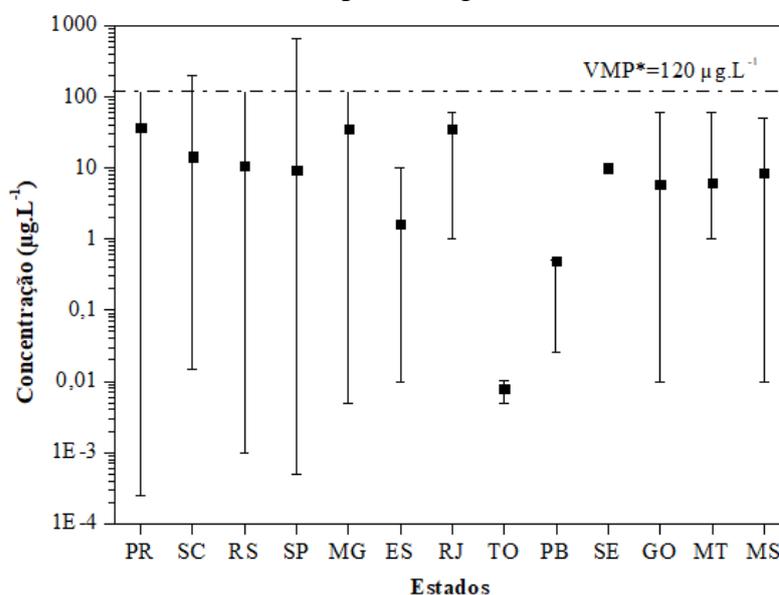
Dos onze estudos encontrados na literatura nacional (Tabela 6), três apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método, ou seja, a presença de carbendazim foi verificada, porém não foi possível determinar com segurança analítica a concentração do agrotóxico nas amostras de água (ZINI, 2016; CARBO *et al.*, 2008; MARQUES *et al.*, 2002). A menor concentração quantificada foi de 0,22 ng.L⁻¹ em uma amostra proveniente de uma estação de tratamento de água da cidade de Campinas (SP) que utiliza o Rio Atibaia como manancial de abastecimento (SOLANO, 2014). Já com relação à concentração máxima verificada, sabe-se que esta apresentava valor acima de 80 µg.L⁻¹, porém a técnica de análise utilizada não é capaz de especificar a concentração exata. A amostra era proveniente do Rio Mearim, no estado do Maranhão (GASPAR *et al.*, 2005).

A partir da Tabela 6, pode-se observar que todas as amostras de águas brasileiras analisadas, incluindo águas naturais e distribuídas, apresentaram-se dentro do VMP estabelecido da Portaria nº 2914/2011 (120 µg.L⁻¹). Porém vale destacar que existe uma lacuna de informações quanto à eficiência de remoção deste composto em processos de tratamento comumente utilizados em ETAs. Isso é importante tendo em vista que o carbendazim é utilizado em diversos cultivos brasileiros, tais como citros, feijão, soja e trigo, principalmente nos estados de Mato Grosso e São Paulo (IBAMA, 2010; IBGE, 2016).

Além dos dados obtidos na literatura nacional e internacional a respeito do monitoramento de carbendazim em amostras de água, também foram utilizados dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Siságua), desenvolvido pelo Ministério da Saúde. Este sistema tem como objetivo auxiliar na identificação de riscos à saúde associados à qualidade da água de consumo humano, fornecendo dados sobre os sistemas de abastecimento de água, bem como informações sobre a qualidade das águas oferecidas por estes sistemas. Estes dados são fornecidos por meio das Secretarias de Saúde dos Municípios e Estados, além de empresas de saneamento (PORTAL DA SAÚDE, 2017). Dentre uma série de parâmetros que são informados no Siságua, destaca-se o monitoramento de agrotóxicos em água para consumo humano. Estes são monitorados nos pontos de captação de água bruta, na saída do tratamento, na rede de distribuição e nos pontos de consumo.

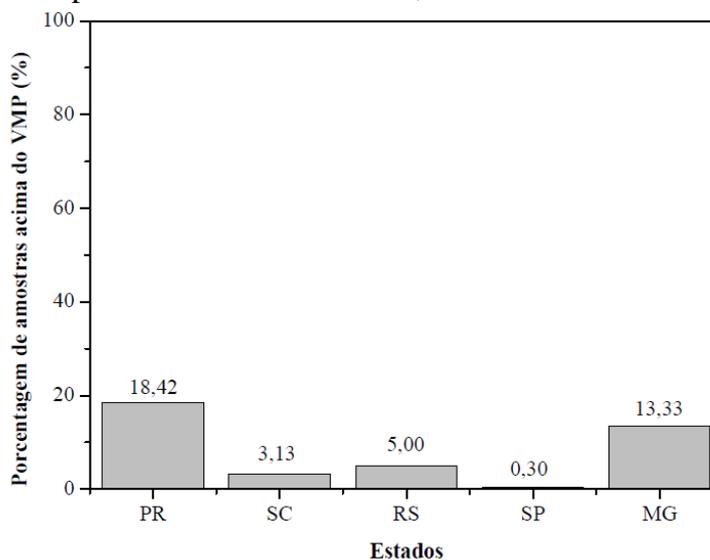
Com o objetivo de verificar a ocorrência e a concentração dos agrotóxicos na forma de carbendazim em amostras de água provenientes dos pontos de captação, foi feito um levantamento a respeito destes dados no Siságua. A seguir, na Figura 3, são destacadas as faixas de concentração do agrotóxico carbendazim quantificadas nos estados brasileiros (de 2014 a 2017), bem como a frequência de detecção de concentrações iguais ou acima do VMP estabelecido pela Portaria nº 2914/2011 na Figura 4. Vale ressaltar que concentrações inferiores ao limite de quantificação e detecção não foram computadas na Figura 3.

Figura 3 – Concentração máxima, média e mínima de carbendazim em pontos de captação de água em estados brasileiros fornecida pelo Siságua referentes aos anos de 2014 a 2017.



*VMP = Valor Máximo Permitido estabelecido pela Portaria nº 2914/2011
Fonte: Autoria própria

Figura 4 – Porcentagem de amostras que apresentaram concentrações iguais ou acima do VMP estabelecido pela Portaria nº 2914/2011, de acordo com os dados do Siságua.



Fonte: Autoria própria

Como destacado por Barbosa, Solano e Umbuzeiro (2015), o Siságua apresenta uma série de inconsistências. Apenas 17% dos registros esperados no sistema foram encontrados, tendo em vista o uso de agrotóxicos na bacia hidrográfica a qual a região está inserida, indicando que a maioria dos municípios brasileiros ainda não cumpre o plano de amostragem mínimo estabelecido pela Portaria nº 2914/2011. Além disso, de 10 a 30% dos dados presentes no sistema foram considerados inválidos, devido a incoerências como: falta de informações a respeito dos limites de detecção e quantificação do método analítico utilizado, erros de digitação, concentrações idênticas de agrotóxicos diferentes ou para o mesmo composto na mesma ETA em diversas amostras, concentrações idênticas ao VMP estabelecido na Portaria e resultados descritos como “não detectados” (BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015).

Apesar destas inconsistências, foi possível inferir que, observando-se as Figuras 3 e 4, para a Região Sul, benomil + carbendazim foram detectados em mananciais de captação de todos os estados, tendo as concentrações máximas de 120, 202 e 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, respectivamente. As porcentagens de amostras com concentração igual ou acima de 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ foram de 18,4%, 3,1% e 5,0% para os respectivos estados, destacando-se assim a importância do monitoramento deste composto.

No monitoramento do benomil + carbendazim para a Região Sudeste, as substâncias foram detectadas em mananciais de captação de todos os estados. As concentrações máximas verificadas foram de 662, 120, 10,1 e 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para os estados de São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro, respectivamente. No caso de São Paulo e Minas Gerais, que apresentaram amostras em concentrações iguais ou acima do VMP, as porcentagens destas foram de 0,3% e 13,3%.

No Centro-Oeste as concentrações máximas detectadas em amostras de Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul foram de 60, 60 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente, não sendo verificadas amostras com concentração igual ou acima do VMP. Como destacado anteriormente, o Mato Grosso está entre os estados com maior consumo de carbendazim, sendo assim, esperava-se que concentrações acima do VMP fossem detectadas.

Por fim, nas Regiões Norte e Nordeste, apenas nos estados de Tocantins, Paraíba e Sergipe, os agrotóxicos benomil + carbendazim foram detectados em pontos de captação de água. As concentrações máximas verificadas foram de 0,01, 0,5 e 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, estando todas dentro do padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2914/2011.

Assim, com base nos dados de monitoramento do Siságua, é possível concluir que, na maioria dos casos, os agrotóxicos benomil + carbendazim são detectados em pontos de captação de água com concentrações que atendem ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2914/2011. Por outro lado, nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, todos de alta densidade demográfica, parte das amostras continha os referidos agrotóxicos em concentrações superiores ao VMP estabelecido, justificando a importância de verificar a eficiência do ciclo completo na remoção de tais contaminantes.

3.5 Técnicas de tratamento de água

3.5.1 Ciclo completo

As tecnologias de potabilização de águas apresentam basicamente as etapas de clarificação e a desinfecção, constituindo-se assim o tratamento em ciclo completo. A etapa de clarificação, que compreende a coagulação, floculação, decantação (ou flotação) e filtração, tem por objetivo remover sólidos suspensos e sólidos dissolvidos na água, além de microrganismos tais como cistos e oocistos de protozoários e algumas bactérias. Ao final da linha de tratamento, a desinfecção promove a inativação dos demais microrganismos, como vírus e outras bactérias, além de permitir a oxidação de alguns compostos inorgânicos e orgânicos (LIBÂNIO, 2010).

Inicialmente, a coagulação da água bruta ocorre na unidade de mistura rápida com a utilização de um sal de alumínio ou de ferro, normalmente pelo mecanismo de varredura, havendo a formação de um precipitado do metal utilizado, que carrega as impurezas. Em seguida, na unidade de mistura de menor agitação, ocorre a floculação, constituída pela formação dos flocos. Na etapa de decantação, os flocos formados sedimentam-se e a água decantada segue para a etapa de filtração. A utilização da flotação para remoção dos flocos pode ser usada em alguns casos, em substituição da decantação (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

O processo de coagulação consiste na desestabilização de partículas pela ação de um coagulante, como sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, cloreto férrico, dentre outros, em um curto tempo de contato com a água bruta. A adição do coagulante à água se dá em uma unidade de mistura rápida, normalmente a calha Parshall da ETA.

Segundo Libânio (2010), a desestabilização de partículas constitui-se por quatro mecanismos que podem ocorrer concomitantemente: compressão da dupla camada, neutralização de cargas,

formação de pontes químicas e varredura. A ocorrência destes mecanismos dependerá da dose de coagulante utilizado e do pH do meio. A compressão da dupla camada ocorre em função do aumento da força iônica causada pela adição do coagulante. Quando os íons de carga positiva, referentes ao coagulante, atravessam a camada compacta formada ao redor da partícula, estes reduzem a magnitude do potencial zeta e conseqüentemente a espessura da dupla camada, possibilitando a aproximação das demais partículas. A neutralização de cargas ocorre logo após a dispersão do coagulante, podendo haver formação de espécies hidrolisadas de carga positiva, dependendo do pH do meio. Estas espécies podem se adsorver na superfície das partículas, promovendo assim a desestabilização.

No caso do mecanismo de formação de pontes químicas, este irá ocorrer quando se utilizam auxiliares de floculação como os polímeros, promovendo a formação de flocos de maior densidade. O processo de varredura predominará no caso de aumento da dose de coagulante, em função de determinado pH de coagulação, e este é predominante nas ETAs. Neste caso, as partículas coloidais são adsorvidas e as suspensas são envolvidas no precipitado formado de hidróxido de alumínio ou de ferro, sendo removidas por sedimentação (LIBÂNIO, 2010). Este processo oferece uma remoção de turbidez maior que a neutralização de cargas, já que ocorre a formação de flocos maiores que se sedimentam com maior velocidade.

A floculação é um fenômeno físico em que ocorrerá a formação dos flocos, pelo choque entre as partículas previamente desestabilizadas na etapa de coagulação. Para que os flocos se formem, é necessário garantir um tempo de contato mais longo e uma agitação mais lenta, ou seja, menor gradiente de velocidade que na unidade de mistura rápida para coagulação.

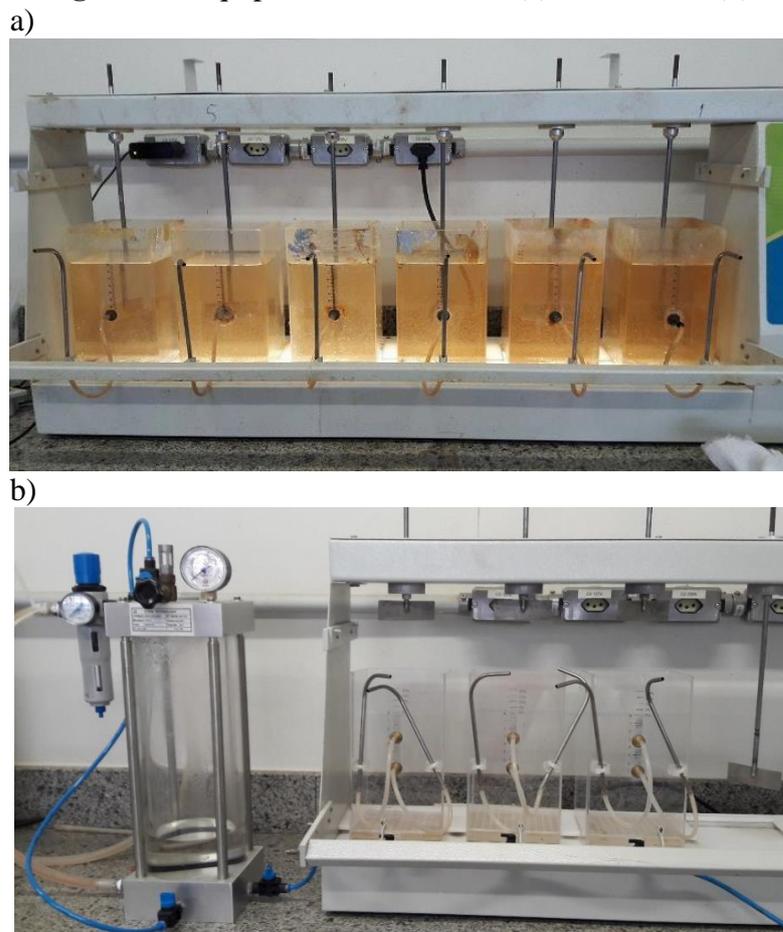
A etapa de decantação, assim como a flotação, traduz a eficiência das etapas de coagulação e floculação, além de ajudar a reduzir a quantidade de partículas que chegam até os filtros. Nesta etapa é possibilitada a decantação da água que segue para a filtração e a sedimentação dos flocos formados na etapa anterior, devido à ausência de agitação durante determinado tempo, baseado na velocidade de sedimentação estimada para os flocos. No caso da utilização da flotação, esta irá separar os flocos formados da água pela introdução, no fundo da unidade, de bolhas de ar que se aderem às partículas de forma a carregá-las até a superfície.

Em escala de bancada, a simulação das operações unitárias coagulação, floculação e decantação/flotação, pode ser feita por meio de ensaios em jarros de acrílico, conhecidos como Jarteste, no caso da utilização da sedimentação, e Flotatestes para flotação. O equipamento de Jarteste é normalmente composto por seis jarros de acrílico de 2 L e um motor que promove a

agitação em cada um dos jarros por meio de hastes. Nestes equipamentos é possível variar a rotação, fornecendo gradiente de velocidade médio entre 10 e 2000 s^{-1} , assim como ocorre nas unidades em escala real. Portanto, este ensaio permite determinar o par de valores “dose de coagulante x pH de coagulação” para promover uma condição adequada para a remoção de turbidez. Esta condição é função de uma série de aspectos, tais como a não necessidade do uso de alcalinizante ou acidificante, a turbidez remanescente, custos com produtos químicos, dentre outros. O Flotateste possui a mesma composição do Jarteste, porém apresenta no fundo dos jarros uma adaptação para permitir a entrada de água saturada com ar, além de uma câmara de pressurização que irá promover esta saturação.

Na Figura 5 são mostrados os equipamentos de Jarteste (a) e Flotateste (b) utilizados para simular a etapa de clarificação em bancada.

Figura 5 – Equipamento de Jarteste (a) e Flotateste (b).



Fonte: Autoria própria

A última etapa da clarificação consiste na filtração, sendo este o último processo físico do ciclo completo. Esta etapa consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais que não foram removidas na decantação e de partículas dissolvidas, além de microrganismos, pela retenção

destes por um meio granular. O processo ocorre na associação dos mecanismos de transporte e aderência, em que as partículas se aproximam da superfície dos grãos e em seguida permanecem aderidas a estes, resistindo às forças de cisalhamento (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

O processo de desinfecção finaliza o processo de potabilização da água, tendo por objetivo inativar microrganismos patogênicos que não foram removidos nas demais etapas de tratamento e manter um residual de cloro em toda a rede de abastecimento. Para promover a desinfecção é necessária a utilização de desinfetantes, como os compostos a base de cloro e o ozônio, que oxidam os constituintes da parede celular dos microrganismos e provocam a ruptura desta. Assim, se difundem no interior da célula e interferem na reprodução celular (LIBÂNIO, 2010). A eficiência da desinfecção irá depender de uma série de fatores, entre estes destacam-se as características do desinfetante, a dose utilizada do agente oxidante e o tempo de contato entre este e a água.

As técnicas de desinfecção que empregam compostos à base de cloro apresentam a desvantagem de poderem formar subprodutos, tais como os trihalometanos, ácidos haloacéticos, além de produtos de degradação dos poluentes presentes, como os agrotóxicos (PEREIRA, 2011). Assim, é importante monitorar também a formação destes compostos e avaliar o potencial de toxicidade destes, a fim de subsidiar a análise de risco da ingestão, pela população, de águas contaminadas com tais subprodutos.

Estudos demonstram que a remoção de vários agrotóxicos nos processos de clarificação é ineficiente (FALEIROS, 2008; GORZA, 2012; PHAM; NGUYEN; VAN DER BRUGGEN, 2013; SANCHES *et al.*, 2013; SOARES, 2011). Em geral, as remoções não passam de 40% mesmo quando se empregam doses elevadas de coagulantes, que normalmente não são utilizadas em escala real (MILES, 1991). A associação da desinfecção às etapas de clarificação oferece maior eficiência de remoção de vários agrotóxicos, garantindo que o composto esteja em concentração abaixo do VMP estabelecido pela Portaria nº 2914/2011. No item 3.6 será apresentada a Tabela 7 compilando informações sobre a remoção de carbendazim em processos avançados de tratamento de água.

3.5.2 Adsorção em carvão ativado

A adsorção em carvão ativado ocorre devido ao grande número de poros que este material apresenta, conferindo elevada área superficial onde ocorrerão as interações entre o adsorvato,

substância que se deseja remover, e o adsorvente, no caso o carvão ativado. A grande vantagem associada a esta técnica é a elevada eficiência na remoção de vários compostos orgânicos e o custo relativamente baixo.

No Brasil destaca-se o uso de carvões à base de madeira, turfa, casca ou semente de frutas, carvão betuminoso e antracito. O tipo de matéria-prima e as características do carvão, tais como distribuição e estrutura dos poros, determinarão a eficiência na adsorção da substância de interesse. O tempo de contato também é importante, visto que se não for observado um tempo mínimo de contato, parte do contaminante não ficará retido na superfície do adsorvente (ROSA, 2008).

A adsorção é a técnica mais utilizada para a remoção de compostos orgânicos tais como agrotóxicos no tratamento de água (DANTAS *et al.*, 2009; PASCHOALATO *et al.*, 2009), já que as etapas de coagulação/floculação, decantação e filtração normalmente não garantem a remoção destes e a desinfecção pode levar à formação de subprodutos. A utilização de carvão ativado em ETAs ocorre principalmente como medida corretiva quando ocorre algum acidente ou sazonalmente, quando determinado composto é detectado em concentração elevada (SENS *et al.*, 2009).

O carvão ativado pode ser utilizado em pó ou granular. Em geral a adição do carvão ativado em pó (CAP) na ETA ocorre na água bruta ou na água decantada, enquanto que o carvão ativado granular (CAG) é utilizado após a filtração (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002). No Brasil, a utilização do CAG ainda é restrita ao tratamento de águas industriais.

3.5.3 Cloração

A etapa de desinfecção pode ser feita utilizando compostos que, por terem potencial de redução elevados, são bons agentes oxidantes. Cloro, dióxido de cloro, cloraminas e ozônio, se enquadram nessa classificação e têm sido utilizados para a desinfecção de águas destinadas ao abastecimento público.

O cloro é o agente oxidante mais utilizado para fins de potabilidade de águas e tratamento de efluentes no mundo. Além de inativar grande variedade de microrganismos, a utilização do cloro apresenta a vantagem de formar compostos que permanecem na água, garantindo a efetividade da desinfecção desde a saída da ETA até a chegada nas residências. Apresenta

também as vantagens quanto ao custo e facilidade operacional, além de ser altamente solúvel em água (LIBÂNIO, 2010).

O pH da água influencia a eficiência da cloração devido à dissociação do ácido hipocloroso (HOCl) e formação do íon hipoclorito (OCl⁻), como mostrado nas Equações 1 e 2:



O cloro residual livre constitui-se da soma das concentrações das espécies OCl⁻ e HOCl, sendo que em valores de pH entre 5 e 7,5 tem-se a predominância do ácido hipocloroso, que apresenta maior eficiência como desinfetante.

Dentre os compostos de cloro utilizados na cloração, destaca-se o hipoclorito de sódio, utilizado em ETAs de pequeno e médio porte. Este é fornecido na forma de solução aquosa e apresenta maior facilidade de manuseio que os demais compostos a base de cloro. A formação do ácido hipocloroso a partir do o hipoclorito de sódio ocorre de acordo com a Equação 3:



Segundo a Portaria nº 2914/2011, deve ser garantida uma concentração de, no mínimo, 0,2 mg.L⁻¹ de cloro residual livre em toda a extensão do sistema de distribuição de água, sendo que o teor máximo permitido em qualquer ponto do sistema de abastecimento é de 2 mg.L⁻¹.

Apesar da cloração ter como principal objetivo a remoção de microrganismos patogênicos, a utilização do hipoclorito de sódio como oxidante está associada à formação de subprodutos indesejados tais como os trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (AHA), que apresentam potencial carcinogênico comprovado (RICHARDSON, 2003; ORMAD *et al.*, 2008). O padrão de potabilidade vigente especifica uma concentração máxima de 0,1 mg.L⁻¹ de Trihalometanos Total, que inclui os compostos Triclorometano ou Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano, Tribromometano ou Bromofórmio (BRASIL, 2011). Em relação aos Ácidos Haloacéticos Total, a Portaria nº2914/2011 estabelece concentração máxima 0,08 mg.L⁻¹, que contempla os compostos: Ácido monocloroacético, Ácido monobromoacético, Ácido dicloroacético, Ácido 2,2 - dicloropropiônico, Ácido tricloroacético, Ácido bromocloroacético, 1,2,3, tricloropropano, Ácido dibromoacético e Ácido bromodicloroacético. A maior parte dos THMs e AHAs são formados a partir da matéria

orgânica natural (MON) presente em concentrações relativamente elevadas em algumas águas naturais.

Além da formação dos THMs e AHAs pela presença de MON, também pode ocorrer a formação de produtos da degradação de microcontaminantes presentes na água, já que as condições usuais de cloração não levam à mineralização completa de tais compostos (NIKA *et al.*, 2017). Destacam-se fármacos, hormônios e agrotóxicos como principais microcontaminantes que têm sido investigados com relação à formação destes produtos de degradação (RICHARDSON, 2003).

3.6 Tecnologias utilizadas para a remoção de agrotóxicos

Após serem aplicados nas lavouras, os agrotóxicos podem atingir mananciais de abastecimento público, chegando até as ETAs, onde podem não ser removidos de forma eficiente. Sendo assim, o emprego de técnicas mais eficazes como a ozonização, radiação UV, adsorção e processos oxidativos avançados, pode ser necessário a fim de se garantir o atendimento ao padrão de potabilidade. Porém, a maioria destes processos utilizam tempos de contato ou apresentam custos elevados, criando obstáculos à sua aplicação em ETAs, além do fato de alguns processos oxidativos levarem à formação de subprodutos indesejáveis.

No Brasil, foi encontrado apenas um estudo que menciona a remoção de carbendazim em uma ETA localizada em uma bacia de intenso cultivo de arroz na região de Porto Alegre, porém este não menciona a remoção alcançada durante o tratamento (ZINI, 2016).

Em outro estudo brasileiro, Prete, Oliveira e Tarley (2017) avaliou a capacidade do nano-carbono negro para adsorver uma série de agrotóxicos, dentre os quais o carbendazim. O adsorvente apresentou área superficial de $306,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e capacidade de adsorção máxima de carbendazim de $74,4 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. Verificou-se que na dose de $1,25 \text{ g}.\text{L}^{-1}$ de nano-carbono negro em uma solução aquosa contendo $20 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$ e pH igual 3, durante 80 minutos, a remoção do agrotóxico foi de aproximadamente 70%.

Na bibliografia internacional, a escassez de pesquisas referentes à remoção dos compostos carbendazim e benomil é menor, porém não foram verificados estudos de remoção em ETAs ou nas etapas de clarificação (coagulação, floculação, decantação e filtração) em escala de bancada. A maioria dos estudos encontrados utilizam POAs e adsorção, e estes alcançaram remoções variadas, como mostra a Tabela 7. Destaca-se que estes estudos utilizaram água

destilada ou ultrapura para realização dos ensaios, não sendo possível comparar estas remoções com as alcançadas em ETAs, visto que estas tratam águas naturais com características distintas.

Tabela 7 – Eficiências de remoção dos agrotóxicos benomil e carbendazim encontradas na bibliografia internacional.

Composto	Condições de Tratamento	Concentração inicial	Remoção (%)	Referências
Benomil	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (2 g.L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (51 mg.L ⁻¹) TC=90 min P/V=16 W.L ⁻¹	3,20 mg.L ⁻¹	100	Park (2009)
	Pó de Ferro de valência zero (20 g.L ⁻¹) pH=6,6 TC=25 min	1,00 mg.L ⁻¹	100	Ghauch (2001)
Carbendazim	Adsorção em nanotubos de carbono de múltiplas paredes pH=7 TC=100 min	1,00 mg.L ⁻¹	65	Wang <i>et al.</i> (2016)
	Fotodegradação (UV e natural) TC=2 semanas P/V=50 W.L ⁻¹	2,00 mg.L ⁻¹	0	Minelgaite <i>et al.</i> (2015)
	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (1 g.L ⁻¹) TC=120 min P/V=5 kW.L ⁻¹	35,0 mg.L ⁻¹	100	Muhamad, Shareef e Esmail (2011)
	Ozonização: O ₃ (15 mg.L ⁻¹) pH=7 TC=6 min	4,00 mg.L ⁻¹	40	Xiao, Wang e Lu (2011)
	Adsorção em carvão ativado TC=3 min	3,00 µg.L ⁻¹	99	Kegel, Rietman e Verliefe (2010)
	Radiação-γ (0,3 kGy) pH=7	19,0 mg.L ⁻¹	100	Bojanowska-Czajka <i>et al.</i> (2010)
	Ozonólise: UV + O ₃ (0,48 g.h ⁻¹) pH=9 TC=180 min P/V=250 W.L ⁻¹	40,0 mg.L ⁻¹	85	Rajeswari e Kanmani (2010)
	Fotólise: UV + TiO ₂ (1 g.L ⁻¹) pH=4 TC=180 min P/V=250 W.L ⁻¹	40,0 mg.L ⁻¹	62	Rajeswari e Kanmani (2010)
	Fotocatálise heterogênea: TiO ₂ (1 g.L ⁻¹) + O ₃ (0,48 g.h ⁻¹) pH=6 TC=180 min P/V=30 W.L ⁻¹	40,0 mg.L ⁻¹	100	Rajeswari e Kanmani (2009)
	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (70 mg.L ⁻¹) pH=6,7 TC=90 min	10,0 mg.L ⁻¹	90	Saien e Khezrianjoo (2008)
	Fotólise: UV + H ₂ O ₂ (1,7 mg.L ⁻¹) TC=250 s	190 µg.L ⁻¹	95	Mazellier <i>et al.</i> (2003)
	Radiação UV TC=150 min	8,00 mg.L ⁻¹	85	Boudina <i>et al.</i> (2003)
	Fotólise: UV + H ₂ O ₂ (18 mg.L ⁻¹) TC=35 min	0,19 mg.L ⁻¹	83	Mazellier <i>et al.</i> (2002)
	Adsorção em carvão ativado (CAP=5 mg.L ⁻¹) TC=480 min	2,00 mg.L ⁻¹	55	Giry, Ayele e Gauthier (2001)
Radiação UV pH=11 TC=100 min	5,00 mg.L ⁻¹	100	Panadés, Ibarz e Esplugas (2000)	

TC=tempo de contato

O benomil é pouco estudado devido à sua rápida degradação para carbendazim, sendo constatada a remoção de 100% do composto nos dois estudos destacados. A remoção de carbendazim foi avaliada em uma série de tecnologias, como adsorção, fotodegradação e POAs.

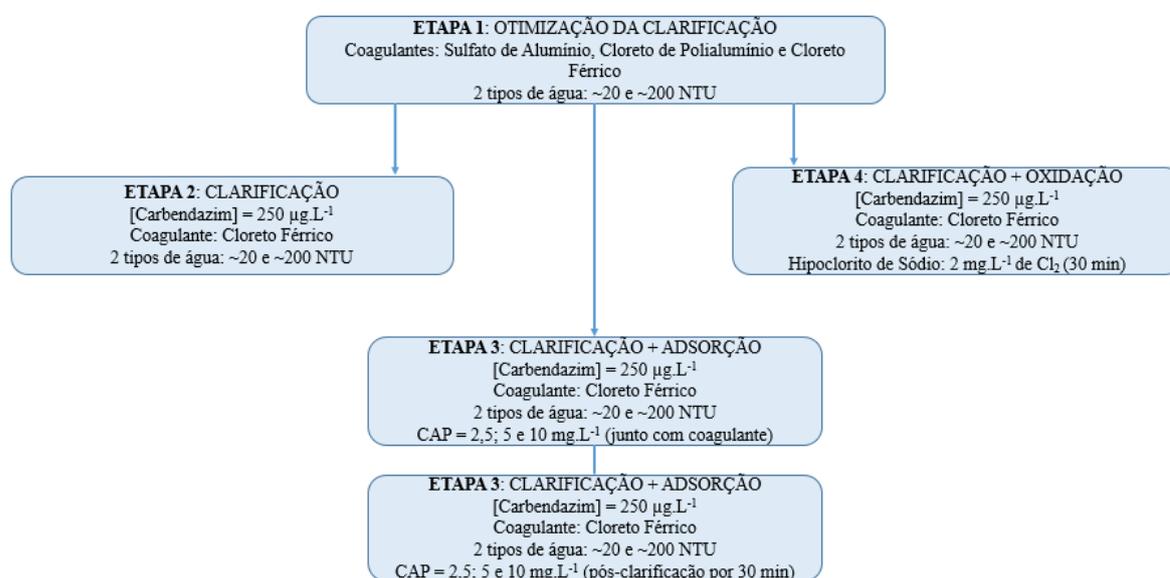
Kegel, Rietman e Verliefde (2010) avaliaram a adsorção de carbendazim por meio da utilização de uma coluna de carvão ativado granular à base de turfa, sendo a concentração inicial do agrotóxico igual a $3,00 \mu\text{g.L}^{-1}$. Durante um tempo de contato de apenas 3 minutos foi possível observar uma eficiência de remoção de 99% do composto. Giry, Ayele e Gauthier (2001) também estudaram a adsorção de carbendazim em carvão ativado, porém utilizou-se o carvão ativado em pó. Em uma dose de 5 mg.L^{-1} de CAP, durante 480 min e concentração inicial de 2 mg.L^{-1} do agrotóxico alcançou-se 55% de eficiência de remoção do mesmo. Comparando estes dois estudos, pode-se perceber que a utilização de CAG foi mais eficiente que o CAP, utilizando um tempo de contato inferior. Porém, o estudo que utilizou o CAG não menciona o tempo de transpasse da coluna, não sendo possível inferir que esta seria a melhor opção visto que um baixo tempo de transpasse ocasionaria numa regeneração da coluna de CAG mais frequente.

Nos demais estudos destacados, na utilização da fotólise, fotocatalise heterogênea, fotocatalise e ozonólise, a eficiência de remoção variou de 62 a 100% e nos processos de fotodegradação a variação foi de 85 a 100%. Vale destacar que grande parte dos estudos que apresentaram remoções próximas ou iguais a 100%, utilizaram tempos de contato acima de 35 min, o que pode tornar sua aplicação inviável em escala real. Os processos eficientes, mesmo com tempos de contato inferiores, foram a adsorção em carvão ativado (3 min, 99% de remoção) e a fotólise (250 s, 95%).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com os objetivos da pesquisa, a metodologia foi dividida em 4 etapas, sendo a Etapa 1 correspondente à otimização do processo de clarificação de águas de alta (200 NTU) e baixa (20 NTU) turbidez para cada um dos três coagulantes testados; a Etapa 2 na qual verifica-se a remoção de carbendazim nas condições otimizadas na Etapa 1; a Etapa 3 que avalia a remoção de carbendazim na associação da clarificação e adsorção; e a Etapa 4 que simula o tratamento de ciclo completo ao associar a clarificação e a oxidação com cloro. Na Figura 6 apresenta-se o fluxograma das quatro etapas do trabalho.

Figura 6 – Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Autoria própria

4.1 Equipamentos e reagentes utilizados

- Jarteste modelo 218 Nova Ética;
- pHmetro digital 827 Metrohm;
- Turbidímetro AP2000 PoliControl;
- Colorímetro Del Lab;
- Medidor de cloro residual Pocket Colorimeter II Hach;
- Filtro de seringa com membrana de fibra de vidro (1,2 µm), Merck Millipore;
- Agitador vórtex (VELP Scientifica);
- Cromatógrafo de fase líquida acoplado a espectrômetro de massas, modelo LCMS-IT-TOF, Shimadzu;

- Padrões analíticos de Benomil 99,2% e Carbendazim 99,2% (PESTANAL[®], Sigma-Aldrich);
- Reagentes: Acetonitrila (J. T. Backer[®]) e metanol (J. T. Backer[®]) grau HPLC; ácido fórmico (J. T. Backer[®]) 88%; sulfato de alumínio comercial líquido ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$), Caldas Química; cloreto de polialumínio (PAC) comercial líquido ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_3$), Bauminas; cloreto férrico comercial líquido ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$), Bauminas; hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Miika; carvão ativado em pó, Carbosolution[®]; solução de hipoclorito de sódio fornecida pelo SEMAE Ouro Preto.

4.2 Etapa 1: Otimização das condições tratamento por clarificação para águas de baixa e alta turbidez

A água utilizada durante todo o procedimento experimental foi coletada em um manancial preservado na região de Ouro Preto – MG. Para se obter águas de alta turbidez (~200 NTU) e de baixa turbidez (~20 NTU), foram feitas misturas entre as águas coletadas no manancial com lamas de turbidez acima de 200000 NTU, para atingir os valores esperados, simulando assim a variação que ocorre durante o período de seca e chuvoso. As características das águas de alta e baixa turbidez são mostradas a seguir, na Tabela 8.

Para as medidas de turbidez, utilizou-se o turbidímetro AP2000 da marca PoliControl, enquanto que para a medição da cor aparente e verdadeira foi utilizado o colorímetro da marca Del Lab. No caso da medida de cor verdadeira, as amostras foram submetidas à centrifugação para a remoção das partículas suspensas e em seguida foram feitas as leituras no colorímetro. A temperatura das águas foi obtida através de um termômetro e para a medição de pH utilizou-se o potenciômetro 827 da Metrohm. A determinação da alcalinidade total foi feita por método titulométrico (APHA, 2005).

Tabela 8 – Características das águas brutas de alta e baixa turbidez utilizada nos ensaios.

Turbidez (NTU)	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)
214 ± 2*	372,6 ± 50*	13,8 ± 2,3*	18	7,5 ± 0,1*	13 ± 1*
22,1 ± 0,1*	33,1 ± 12*	1,0 ± 0,8*	18	7,5 ± 0,1*	13 ± 1*

*análise feita em triplicata

Inicialmente, para a otimização das condições da etapa de clarificação, foi feita uma série de ensaios em Jarreste com o objetivo de encontrar o par “dose de coagulante; pH de coagulação”

para remover turbidez, semelhante ao que ocorre em ETAs. Nestes ensaios, os parâmetros operacionais utilizados foram estabelecidos de acordo com a NBR nº 12216 de 1992. Para o tempo de mistura rápida, a norma estabelece que este não deve ser superior a 5 segundos, porém foi necessário reajustá-lo para 10 segundos para garantir melhor dispersão dos coagulantes nos jarros. Na Tabela 9 são destacados os demais parâmetros utilizados no Jarreste.

Tabela 9 – Parâmetros utilizados no Jarreste para as etapas de tratamento.

COAGULAÇÃO		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO	
Gradiente de mistura rápida (s^{-1})	Tempo de mistura rápida (s)	Gradiente de floculação (s^{-1})	Tempo de floculação (min)	Velocidade de sedimentação ($cm.min^{-1}$)	Tempo de sedimentação (min)
800	10	35	20	1,74	4

Os ensaios de clarificação foram feitos com os coagulantes sulfato de alumínio (SA), cloreto de polialumínio (PAC) e cloreto férrico (CF), comumente utilizados em ETAs, contemplando um coagulante à base de Fe e dois à base de Al, sendo um deles de uso mais difundido (sulfato de alumínio).

As faixas de variação de dose de coagulante e pH foram adotadas de acordo com as recomendações de Libânio (2010). O pH foi corrigido adicionando-se gota a gota o alcalinizante hidróxido de cálcio, com auxílio do medidor de pH. Na Tabela 10 são apresentadas as faixas de variação utilizadas para os três coagulantes. Destaca-se que as faixas de pH e doses de coagulante testadas são referentes à zona onde predomina-se o processo de varredura, já que este oferece maior remoção de turbidez e é frequentemente empregado em ETAs brasileiras.

Tabela 10 – Faixas de variação de dose de coagulante e pH final adotadas.

Coagulante	Dose de coagulante ($mg.L^{-1}$)	Variação de pH	
		Alta turbidez	Baixa turbidez
Sulfato de alumínio	5 a 60	6,8 a 7,4	7,7 a 8,6
Cloreto de polialumínio	5 a 60	7,5 a 7,9	7,5 a 8,7
Cloreto férrico	5 a 40	6,1 a 6,9	6,6 a 7,0

Primeiramente foi identificada a menor dose de coagulante que oferecesse a menor turbidez remanescente, ou seja, a melhor eficiência de remoção de turbidez. Fixada a dose de coagulante, variou-se o pH a fim de encontrar a menor turbidez remanescente. Assim obteve-se a condição apropriada, para cada coagulante, para a remoção da turbidez e esta foi empregada na etapa seguinte, de avaliação da remoção de carbendazim.

4.3 Etapa 2: Remoção do agrotóxico por clarificação

Nesta etapa os jarros de acrílico do Jarteste foram substituídos por jarros de vidro (2 L) a fim de evitar a adsorção do composto nas paredes do mesmo. Adicionalmente aos procedimentos utilizados para lavagem de vidrarias, nesta etapa as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 20% durante 24 horas e enxaguadas com água ultrapura, para evitar contaminação.

Optou-se por desenvolver todo o estudo prático utilizando apenas o agrotóxico carbendazim, visto que o benomil se transforma rapidamente neste. Para estes ensaios, foi feita uma solução de trabalho do agrotóxico em concentração de 1 g.L^{-1} em acetonitrila, para facilitar a dispersão do composto nos jarros. Adicionou-se aos jarros 0,5 mL da solução de trabalho, correspondendo a uma concentração inicial de carbendazim de $250 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (valor próximo ao dobro do VMP do composto) e completou-se o volume dos jarros com a água de estudo. Foi mantida agitação constante durante 10 minutos, antes do início do experimento, para promover a dispersão do carbendazim na água.

O experimento foi feito em triplicata (3 jarros), além de um jarro representando o branco, no qual não foi adicionado o agrotóxico. Coletou-se uma amostra inicial (4 mL) de todos os jarros, e uma amostra final (4 mL), após o tratamento por clarificação na condição otimizada. A amostra final foi filtrada em membrana de fibra de vidro de $1,2 \text{ } \mu\text{m}$ para remover a turbidez remanescente, simulando a etapa de filtração, sendo este procedimento foi realizado nas Etapas 2, 3 e 4 do estudo.

4.4 Etapa 3: Clarificação seguida de adsorção em carvão ativado

Nesta etapa optou-se por analisar a eficiência da associação entre a clarificação e a adsorção por carvão ativado em pó (CAP) utilizando o coagulante mais eficiente na remoção de partículas suspensas da água (Etapa 1), no caso o cloreto férrico. Os ensaios foram feitos para os dois tipos de água utilizados no estudo (alta e baixa turbidez).

Conforme caracterização feita por Tonucci (2014), o CAP utilizado foi obtido a partir de carvão mineral (Carbosolution®) e apresenta as seguintes características principais: Densidade = $1,629 \text{ g.cm}^{-3}$; Superfície Específica BET = $781,361 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; PCZ = 10,5. Para a adição do carvão nos jarros foi feita uma suspensão contendo 1 g.L^{-1} de CAP.

Primeiramente, o CAP foi adicionado juntamente com o cloreto férrico na etapa de clarificação utilizando as condições otimizadas de dose de coagulante e pH de coagulação para as águas de

alta e baixa turbidez. Foram utilizados três jarros, nos quais foram aplicadas as doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹ de CAP e concentração inicial de carbendazim de 250 µg.L⁻¹, além de um jarro representando o branco, na qual não se adicionou o agrotóxico. Nos jarros contendo o carbendazim, foram coletadas duas amostras (4 mL) de cada jarro, antes (tempo zero) e após o tratamento (após a sedimentação), além de uma amostra do branco após o tratamento. As amostras finais também passaram por filtração em membrana de fibra de vidro de 1,2 µm.

Em sequência, avaliou-se também a utilização do CAP como pós-tratamento do processo de clarificação. Os dois tipos de água foram submetidos a ensaios de clarificação assim como na etapa anterior, porém, ao fim do tempo de sedimentação, essas águas foram transferidas para outros jarros passando cuidadosamente por uma peneira com abertura de 2,97 mm, para reter os flocos que ainda permaneceram suspensos após o tempo de sedimentação. Nestes novos jarros, adicionou-se o CAP nas concentrações de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹ e estes foram submetidos à agitação no equipamento de Jarteste por 30 minutos (tempo máximo utilizado normalmente em tanques de contato). Após este tempo de contato, foram recolhidas duas amostras finais, além de duas amostras iniciais, anteriores ao tratamento por clarificação seguido de adsorção em CAP.

4.5 Etapa 4: Clarificação seguida de cloração

Nos ensaios de clarificação seguida por cloração também se utilizou apenas o cloreto férrico como coagulante, em águas de alta e baixa turbidez. O procedimento de clarificação foi realizado de acordo com a condição otimizada na Etapa 1, porém ao fim do tempo de sedimentação a água contida nos jarros foi transferida para outro jarro passando também pela peneira com abertura de 2,97 mm. Em seguida, adicionou-se certa quantidade de oxidante e manteve-se este jarro por agitação durante 30 minutos (tempo máximo utilizado normalmente em tanques de contato).

O oxidante utilizado foi o hipoclorito de sódio, fornecido pela SEMAE Ouro Preto. A partir deste, foi preparada uma solução de trabalho de 1 g Cl₂.L⁻¹. Esta solução era adicionada aos dois jarros, um branco e outro contendo carbendazim em concentração inicial de 250 µg.L⁻¹, correspondendo à dose de 2 mg Cl₂.L⁻¹ em cada jarro. Esta dose foi adotada de acordo com a Portaria nº 2914/2011, que especifica teor máximo de cloro residual ativo de 3 mg.L⁻¹ no tanque de contato, trabalhando-se assim numa faixa de segurança.

Após a adição do agente oxidante, foram coletadas duas amostras (4 mL) para análise de carbendazim e uma amostra para Cloro Residual Total, nos tempos 0, 5, 10, 20 e 30 minutos. No jarro que não continha agrotóxico, foi coletada uma amostra no tempo 30 minutos para análise por HPLC-MS-IT-TOF.

Aos frascos que iriam armazenar as amostras, foi adicionada uma solução de trabalho com concentração de 1 g.L^{-1} de tiosulfato de sódio, de forma a resultar em concentração de $\sim 2 \text{ mg.L}^{-1}$ no frasco, para reagir com o cloro residual e interromper o processo de oxidação após a conclusão do experimento.

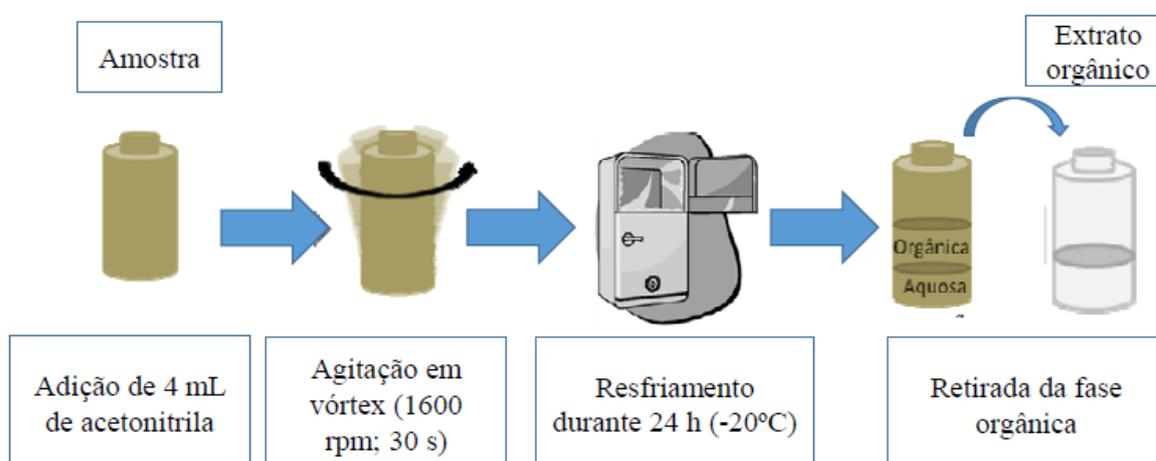
Para análise do Cloro Residual Total contido nas amostras, foi utilizado o medidor Pocket Colorimeter II Hack, adicionando-se cinco gotas de uma solução tampão fosfato para ajuste de pH e cinco gotas de uma solução indicadora DPD em cada amostra.

4.6 Preparo de amostras para análise de carbendazim

Semelhante ao procedimento adotado por Barros (2014), o preparo das amostras foi feito com base na técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura para a concentração do composto de interesse. Como mostrado na Figura 7, inicialmente as 4 mL de amostras foram transferidas diretamente para frascos âmbar de 12 ou 20 mL, de acordo com a disponibilidade. A estes frascos, foram adicionados 4 mL de acetonitrila como solvente extrator, e em seguida estes foram levados para agitação em vórtex durante 30 segundos, a 1600 rpm.

Posteriormente, os frascos foram levados para o freezer (aproximadamente -20°C), mantendo-os por 24 horas para a separação das fases, sendo observado o congelamento apenas da fase contendo água. Após este tempo, foi feita a retirada do solvente orgânico de 500 em 500 μL utilizando uma micropipeta de 1000 μL em cada um dos frascos, e estas alíquotas foram adicionadas em novos frascos âmbar. Este processo foi repetido por mais 2 vezes a fim de se extrair o máximo possível do analito presente no solvente extrator.

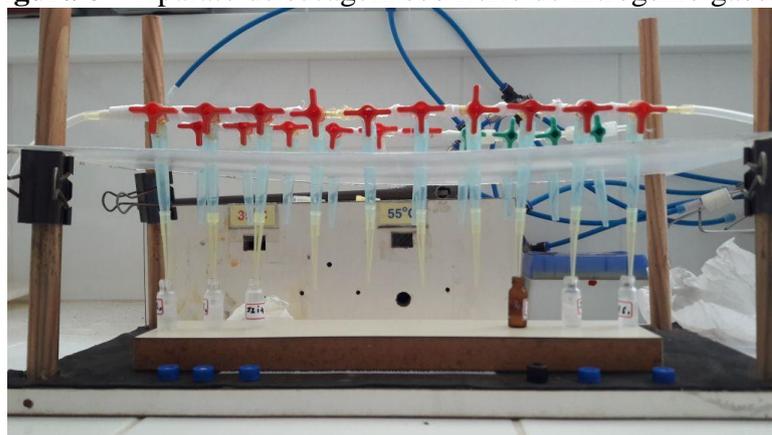
Figura 7 – Procedimento de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura.



Fonte: Adaptado de Barros (2014)

Em seguida, um volume de 1,5 mL de cada extrato orgânico foi transferido para vials de 2 mL. Esses vials foram submetidos à secagem por fluxo de nitrogênio, conforme a Figura 8, e ao fim do processo o extrato seco foi ressuspensionado em 1 mL de água ultrapura. Considerando este procedimento, o fator de concentração é de 1,5. Para a preservação de todas as amostras geradas no trabalho, estas foram armazenadas no freezer (-20°C) até o momento da sua análise.

Figura 8 – Aparato de secagem sob fluxo de nitrogênio gasoso.



Fonte: Autoria própria

4.7 Desenvolvimento do método analítico para análise do agrotóxico

Para o desenvolvimento do método analítico, inicialmente foram preparadas soluções padrão dos agrotóxicos carbendazim e benomil em acetonitrila, com concentração de 1 g.L⁻¹. Estas soluções foram armazenadas em frascos âmbar e guardadas em freezer (-20°C) para evitar a degradação dos compostos, sendo renovadas de acordo com a necessidade. Após uma primeira

injeção dos padrões no equipamento, percebeu-se que o benomil já havia sido completamente degradado em carbendazim, mesmo em um meio orgânico, tendo seu respectivo pico coincidindo com o pico do carbendazim, conforme visto na espectrometria de massas. Sendo assim, todo o procedimento de validação do método foi feito com base apenas neste segundo composto.

Para a análise do agrotóxico foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (sigla UHPLC do inglês *Ultra High-Performace Liquid Chromatography*) acoplado à espectrometria de massas em série: uma armadilha de íons (*íon trap*, IT) seguido por um tempo de voo (*time of flight*, TOF), mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Cromatógrafo líquido acoplado à espectrometria de massas – LCMS-IT-TOF.



Fonte: Autoria própria

Utilizou-se a injeção direta (sem coluna cromatográfica) dos padrões e amostras, sendo usada apenas uma pré-coluna C18 (Allcrom) de dimensões 4 x 3,0 mm. Como fase móvel, utilizou-se água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B) ambos com 0,1% de ácido fórmico como modificador de fase. O volume de injeção utilizado foi de 5 μL , fluxo de 0,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e tempo de corrida igual a 3 minutos. Os parâmetros utilizados na espectrometria de massas para a detecção do agrotóxico são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros usados na espectrometria de massas.

Parâmetros	Condições Utilizadas
Gás de nebulização	N_2
Fluxo do gás de nebulização	1,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Temperatura do bloco de aquecimento	200°C
Voltagem do modo positivo	4,5 kV
Tempo de acumulação no octapolo	100 ms
Voltagem do detector	1,70 kV

4.8 Validação do método analítico

Para a validação do método desenvolvido, aplicou-se a validação em laboratório, de acordo com orientações da ANVISA (2003; 2012), Barros (2014) e Gomes (2016), que compreende a determinação dos seguintes parâmetros: seletividade, efeito matriz, efeito residual, curva de calibração e linearidade, limites de detecção e quantificação do método, precisão e exatidão.

4.8.1 Seletividade

A seletividade é um parâmetro que assegura que a quantificação do analito não sofra interferência de outros compostos como metabólitos e produtos de degradação. No caso de utilização de detectores como o espectrômetro de massas, a seletividade já é garantida observando-se o tempo de retenção do analito e sua razão m/z. Assim, este parâmetro foi determinado pela análise do espectro de picos obtido no equipamento, juntamente com o tempo de retenção do composto.

4.8.2 Efeito Matriz

O efeito matriz é entendido como a mudança na eficiência da fonte de ionização devido à presença de outros compostos na matriz, no caso as águas de alta e baixa turbidez, causando a supressão ou aumento do sinal do analito. Para o cálculo do efeito matriz utilizou-se uma amostra fortificada em carbendazim (injeção na amostra de solução padrão de carbendazim de 100 µg.L⁻¹) e uma amostra sem adição de solução padrão. Se resultado do efeito matriz maior que zero implica em um efeito aumentativo do sinal do analito e um valor menor que zero indica efeito matriz de supressão do sinal. O cálculo foi feito conforme as Equações 3 e 4 a seguir:

$$FEM = \frac{A_{spike} - A_{amostra}}{A_{padrão}} \quad \text{Equação (3)}$$

$$\text{Efeito matriz (\%)} = (FEM - 1) \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

- FEM – Fator de efeito matriz
- A_{spike} – área do pico do analito na amostra após injeção do padrão de 100 µg.L⁻¹
- $A_{amostra}$ – área do pico do analito na amostra
- $A_{padrão}$ – área do pico do analito no padrão de 100 µg.L⁻¹

4.8.3 Efeito residual

O efeito residual indica o aumento ou supressão do sinal do analito devido à contaminação do equipamento ou materiais provenientes de amostras analisadas anteriormente. Para avaliar o efeito residual foram feitas 4 injeções do branco, intercaladas com duas injeções de amostras concentração de carbendazim igual a 1000 µg.L⁻¹. O CV das áreas para estas quatro injeções deve ser inferior à 20%.

4.8.4 Curva de calibração e linearidade

Este parâmetro indica a capacidade de um método analítico em mostrar que os resultados obtidos por este são diretamente proporcionais à concentração do analito, através da construção de uma curva analítica. Foram construídas três curvas com padrões em concentrações de 25 a 500 µg.L⁻¹ utilizando a diluição automática do próprio equipamento, sendo a água ultrapura utilizada na diluição. O coeficiente de correlação da curva deve ser igual ou maior que 0,99.

4.8.5 Limites de detecção e quantificação do método

O limite de detecção indica a menor concentração em que o analito pode ser detectado e o limite de quantificação representa a menor concentração na qual este analito pode ser quantificado por determinado método. Os limites de detecção e de quantificação do equipamento foram calculados pelos parâmetros da curva analítica, levando em consideração o desvio padrão da concentração de 4 injeções do branco e o coeficiente angular da curva analítica, de acordo com as Equações 5 e 6:

$$LDE = \frac{\text{desvio padrão do branco analítico}}{\text{coeficiente angular da curva analítica}} \times 3 \quad \text{Equação (5)}$$

$$LQE = \frac{\text{desvio padrão do branco analítico}}{\text{coeficiente angular da curva analítica}} \times 10 \quad \text{Equação (6)}$$

Já os limites de detecção e quantificação do método foram estimados conforme a Equação (7):

$$LM = \frac{LE \times 100}{FC \times R} \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo:

LE – Limite de detecção ou quantificação do equipamento (µg.L⁻¹)

FC – Fator de concentração do procedimento de extração (FC = 1,5)

R – Eficiência de recuperação do menor nível de concentração estudado (%)

4.8.6 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos por uma série de injeções de um mesmo padrão. Esta pode ser determinada através do coeficiente de variação (CV) de triplicatas injeções de soluções padrão do agrotóxico, em alta, média e baixa concentração (25, 166,67 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$). O CV deve ser inferior a 15%. O cálculo do CV é feito de acordo com a Equação 8.

$$\text{CV (\%)} = \frac{\text{DP}}{\text{CMD}} \times 100\% \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo:

- DP – Desvio padrão
- CMD – Concentração média determinada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

4.8.7 Exatidão

A exatidão do método foi determinada por meio de um teste de recuperação do método de extração. Para isso, foram preparadas amostras utilizando a mesma água usada nos ensaios de otimização, e a essas foi adicionado o agrotóxico em três níveis de concentração (40, 100 e 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$), em triplicata. Após o procedimento de extração e secagem, considerando o fator de concentração igual a 1,5, chega-se às concentrações finais de 60, 150 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para o cálculo da recuperação nos três níveis de concentração utilizaram-se as áreas das amostras dopadas e as áreas correspondentes aos padrões no mesmo nível de concentração de cada amostra, sendo estes empregados na Equação 9:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Área do pico do analito na amostra}}{\text{Área do pico do analito no padrão}} \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

4.9 Estudo da cinética de degradação do carbendazim com cloro

Para se avaliar a cinética de degradação do agrotóxico em estudo, testaram-se modelos cinéticos de ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem conforme Souza (2014). Optou-se por utilizar o modelo que apresentasse R^2 mais próximo de 1 e menor Raiz do Erro Médio Quadrado (*Root Mean Square Error – RMSE*).

Foi possível observar que para as águas de alta turbidez e baixa turbidez, o modelo que mais se ajustou foi o de primeira ordem, que apresenta fórmula conforme a Equação 10:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo:

- C – Concentração de carbendazim no tempo t ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
- C_0 – Concentração inicial de carbendazim ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
- k – constante de velocidade de reação (min^{-1})
- t – tempo (min)

Neste modelo, a taxa de degradação do composto é proporcional à concentração do mesmo. Tendo como base o k obtido, é possível determinar o tempo de meia-vida do composto na reação, na qual este se encontra na metade de sua concentração inicial, de acordo com a Equação 11:

$$t = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação (11)}$$

Sendo:

- t – tempo de meia vida (min)
- k – constante de velocidade de reação (min^{-1})

O RMSE, que compara as concentrações obtidas experimentalmente com as concentrações calculadas através das equações do modelo, foi obtido pela Equação 12:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum(C_{\text{exp}} - C_{\text{mod}})^2}{N}} \quad \text{Equação (12)}$$

Sendo:

- C_{exp} – Concentração experimental ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
- C_{mod} – Concentração obtida através da equação do modelo ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
- N – Número de dados utilizados

4.10 Ensaio para a identificação de subprodutos

Para a identificação de subprodutos, realizou-se apenas um ensaio de cloração, substituindo-se as águas de estudo por água ultrapura. Foram utilizados dois jarros para o ensaio, sendo o carbendazim adicionado apenas em um para se obter a concentração deste igual a $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. O outro jarro representou o “branco”, sem adição do agrotóxico. Ambos foram submetidos à

cloração com solução de hipoclorito de sódio a uma dose de $3 \text{ mg Cl}_2\text{L}^{-1}$, sendo coletadas amostras nos tempos 0, 5, 10, 20 e 30 minutos. Nos frascos de armazenamento das amostras, foi adicionada uma solução o tiosulfato de sódio para interromper a ação do cloro residual assim como no item 4.5. As amostras foram preparadas conforme descrito no item 4.6 e armazenadas no freezer até a análise por HPLC-MS-IT-TOF.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação do método

5.1.1 Seletividade

A utilização da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial para a quantificação do agrotóxico carbendazim proporciona uma alta seletividade, já que esta monitora íons em alta resolução garantindo que o pico cromatográfico seja de apenas um componente (QUARESMA, 2014). Assim, foi possível avaliar a seletividade pelo tempo de retenção do analito no cromatograma e, com o auxílio do espectro de massas, possibilitou-se a detecção do íon molecular (carbendazim- H^+ com $m/z = 192,0768$) do carbendazim (Massa Molar $\sim 191 \text{ g.mol}^{-1}$) com alta resolução (4 casas decimais), conforme ilustra as Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Cromatograma do íon selecionado para carbendazim (concentração = $500 \mu\text{g.L}^{-1}$; m/z íon precursor = 192,0768; tempo de retenção = 1,737 min).

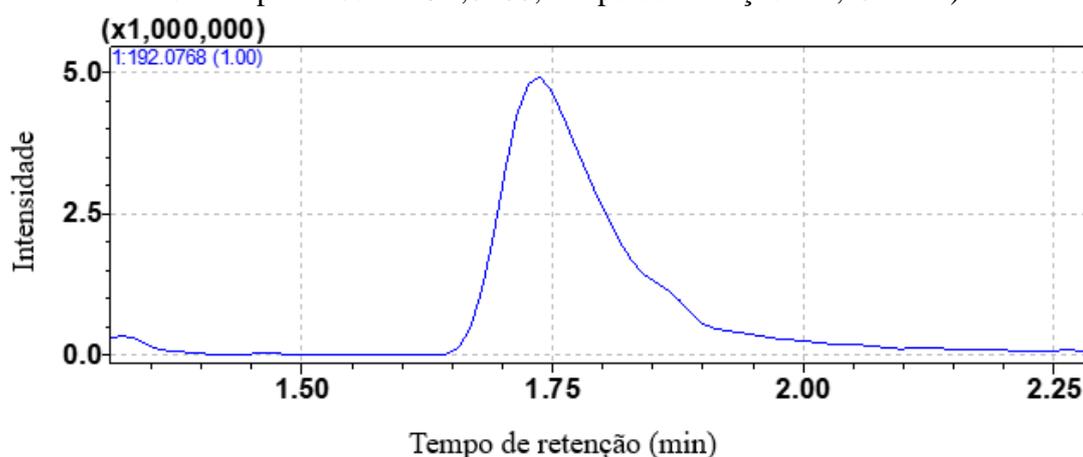
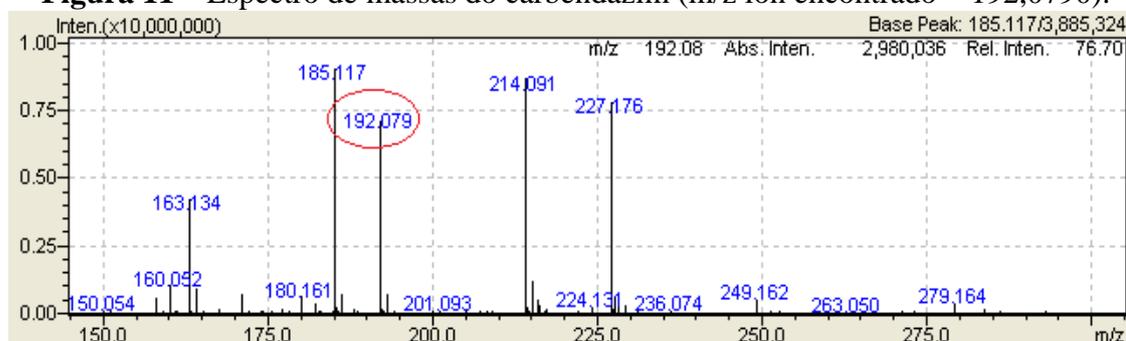


Figura 11 – Espectro de massas do carbendazim (m/z íon encontrado = 192,0790).



5.1.2 Efeito matriz

O efeito matriz foi calculado conforme as Equações 3 e 4 para quatro amostras dos ensaios de clarificação, escolhidas aleatoriamente. De acordo com a Tabela 12, observou-se que os valores encontrados indicam tanto a supressão do sinal do analito (efeito matriz negativo) para as amostras 1, 2 e 4, quanto o efeito aumentativo (efeito matriz positivo) para a amostra 3. Sendo assim, houve mudança na eficiência da fonte de ionização devido à matriz utilizada, tanto nas águas de alta turbidez (amostras 1 e 2), quanto nas águas de baixa turbidez (amostras 3 e 4). Os valores obtidos para as amostras 1 e 3 são maiores que 20%, ou seja, tem-se que o efeito matriz foi considerável (FLOSS, 2015), destacando a importância da quantificação deste efeito causado pela matriz utilizada.

Tabela 12 – Avaliação do efeito matriz para as quatro amostras contendo carbendazim.

Amostras	Áreas			FEM	Efeito Matriz (%)
	Amostra com spike	Amostra sem spike	Padrão de 100 µg.L ⁻¹		
1	20134429	12765759	10483241	0,70	-29,71
2	23899968	14669489	10483241	0,88	-11,95
3	33361290	20272398	10483241	1,25	24,86
4	25062962	15733744	10483241	0,89	-11,01

Vale destacar que todas as concentrações, tanto as iniciais quanto as finais, mostradas nas etapas 2, 3 e 4 do presente trabalho, sofrem alterações devido ao efeito matriz e que este não foi corrigido, podendo apresentar valores superestimados ou subestimados. Assim, indica-se a necessidade de se avaliar o efeito matriz conforme feito anteriormente para todas as amostras.

Alguns procedimentos podem ser adotados para minimizar o efeito matriz, tais como a diminuição do volume de injeção, otimização dos processos de *clean-up* da amostra e de parâmetros cromatográficos (BARROS, 2014).

5.1.3 Efeito Residual

O efeito residual foi avaliado para verificar uma possível contaminação de amostras sem adição de carbendazim (branco) por meio de injeções alternadas destas com padrão de 1000 µg.L⁻¹. A partir das áreas correspondentes às quatro injeções do branco, foi possível calcular o coeficiente de variação (CV) entre estas, chegando ao valor de 55,8%, como mostrado na Tabela 13. Este valor está acima do recomendado pela ANVISA (2012), que especifica um valor máximo de 20% para que não ocorra aumento do sinal do analito devido à contaminação proveniente das amostras analisadas anteriormente. De acordo com a ANVISA (2012), procedimentos

específicos devem ser adotados para controlar sua ocorrência, evitando que a precisão e a exatidão do método sejam afetadas.

Tabela 13 – Avaliação do efeito residual na determinação de carbendazim.

Amostras	Área	Média	Desvio padrão	CV (%)
Branco 1	140061			
Branco 2	91078	80797,75	45077,40301	55,8
Branco 3	51501			
Branco 4	40551			

No presente trabalho, as concentrações do analito nas amostras dos ensaios apresentam valores bem inferiores a $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ que foi o padrão utilizado para análise do efeito residual. A concentração inicial do carbendazim foi $250 \mu\text{g.L}^{-1}$, e as concentrações na água tratada foram de aproximadamente 2 a 500 vezes inferiores ao valor utilizado nos ensaios de efeito residual. Sendo assim, pode ser que este efeito não tenha sido observado na análise das amostras, recomendando-se a necessidade de um teste utilizando um padrão de menor concentração.

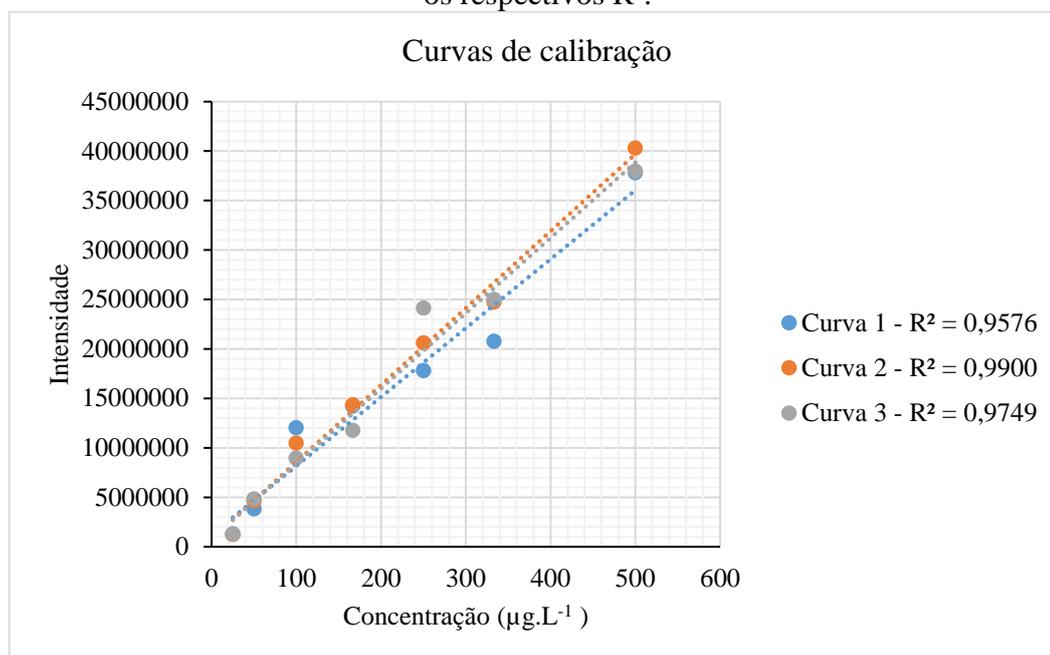
5.1.4 Curva de calibração e linearidade

Conforme mostra a Figura 12, foram construídas três curvas de calibração, na qual foram utilizados os valores de intensidade para cada um dos sete pontos da curva (25; 50; 100; 166,67; 250; 333,33 e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim). Estas três curvas foram construídas para verificar o coeficiente de variação entre as áreas referentes a cada ponto da curva, sendo observados CV inferiores a 20% em todos os pontos. De acordo com recomendações da ANVISA (2003), o R^2 da curva deve ser igual ou maior que 0,99, porém este valor só foi obtido na Curva 2. Sendo assim, esta foi escolhida para utilização ao longo do estudo, conforme Equação 13:

$$y = 77786x + 792989 \quad \text{Equação (13)}$$

Na qual y corresponde à intensidade lida no equipamento e x à concentração do padrão.

Figura 12 – Curvas analíticas de calibração construídas para determinação de carbendazim e os respectivos R^2 .



5.1.5 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento foram calculados utilizando o desvio padrão entre as áreas dos picos do analito obtidos por meio da injeção de quatro amostras do branco e o coeficiente angular da curva analítica. Assim, obteve-se conforme as Equações 5 e 6, apresentadas no item 4, LD de $1,74 \mu\text{g.L}^{-1}$ e LQ igual a $5,80 \mu\text{g.L}^{-1}$, ambos referentes ao equipamento.

Já para o cálculo dos limites de detecção do método (LDM) e quantificação do método (LQM), utilizou-se a Equação 7 (item 4), que leva em consideração os limites de detecção e quantificação do equipamento, mostrados anteriormente, a recuperação e o fator de concentração. Obteve-se assim o LDM igual a $1,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o LQM igual a $3,49 \mu\text{g.L}^{-1}$.

5.1.6 Precisão

A partir de injeções em triplicata dos padrões de 25 , 167 e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim utilizados para construção das curvas de calibração, calculou-se o CV para as áreas correspondentes a estes três pontos e obteve-se os seguintes resultados: 2,96%; 10,8% e 3,61% respectivamente, conforme Tabela 14. Os três resultados apresentam-se dentro das especificações da ANVISA (2003; 2012), que recomenda CV menor que 15%.

Tabela 14 – Coeficiente de variação de triplicatas injeções dos padrões de 25, 167 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim.

Pontos	Área do pico do analito			CV (%)
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	
25 $\mu\text{g.L}^{-1}$	1262825	1249073	1320415	2,96
167 $\mu\text{g.L}^{-1}$	14226790	14346235	11771505	10,8
500 $\mu\text{g.L}^{-1}$	37827800	40313317	37961886	3,61

5.1.7 Exatidão

A exatidão foi estimada por meio de ensaios de recuperação, no qual amostras da água utilizada nos ensaios de clarificação/adsorção/cloração foram contaminadas com carbendazim, em três níveis de concentração distintos, e estas foram submetidas a todo o procedimento de extração e preparo para análise. As recuperações médias obtidas das triplicatas são destacadas na Tabela 15, e estas indicam que a eficiência do procedimento de extração utilizado, descrito no item 4.6, variou entre 70,41 e 110,76%, sendo estes valores considerados satisfatórios (RIBEIRO *et al.*, 2013). Estes resultados foram utilizados para comparar a recuperação real obtida em cada uma das amostras iniciais referentes aos itens 5.3 e 5.4.

Tabela 15 – Índice de recuperação do procedimento de extração utilizado no presente trabalho.

Níveis de concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação média (%)
60	110,76
150	78,50
300	70,41

A partir da análise de todos os parâmetros avaliados na validação do método analítico, pode-se dizer que os resultados obtidos podem ser considerados confiáveis do ponto de vista analítico, apesar da necessidade de se expandir o estudo do efeito matriz para a correção deste em todas as amostras, visto que só foi possível obter uma estimativa no presente estudo.

5.2 Etapa 1: Otimização das condições de tratamento por clarificação (sem filtração) para águas de baixa e alta turbidez

Com relação às etapas de coagulação/floculação e decantação, obteve-se inicialmente a melhor condição para a remoção de turbidez da água com ~ 200 NTU e ~ 20 NTU, sendo obtida a menor dose de coagulante e uma faixa de pH que oferecesse a maior eficiência. No item Apêndice A são apresentados resultados dos ensaios feitos para a obtenção do pH de coagulação e dose para cada coagulante. Nas Tabelas 16 e 17 são mostradas as condições otimizadas para cada coagulante, nas águas de alta e baixa turbidez, juntamente com a turbidez remanescente e a eficiência obtida.

A partir dos resultados de turbidez remanescente obtidos na otimização das condições de tratamento, pode-se dizer que estes se apresentam dentro do esperado para as etapas de coagulação/floculação e decantação, visto que estas águas, com turbidez média de 1,7 a 5,5 NTU ainda seriam submetidas à etapa de filtração, possibilitando o atendimento ao padrão de potabilidade que estabelece turbidez pós-filtração de no máximo 0,5 NTU para filtração rápida e 1,0 NTU para filtração lenta em 95% das amostras.

Tabela 16 – Condição otimizada para remoção de turbidez de águas de ~200 NTU.

Coagulante	Dose (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente da água decantada (NTU)	Eficiência de remoção de turbidez (%)
Sulfato de alumínio	50	7,1 ± 0,1	5,5 ± 0,3	97
Cloreto de polialumínio	35	7,9 ± 0,1	3,7 ± 0,4	98
Cloreto férrico	30	6,7 ± 0,2	3,0 ± 0,3	98

Tabela 17 – Condição otimizada para remoção de turbidez de águas de ~20 NTU.

Coagulante	Dose (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente da água decantada (NTU)	Eficiência de remoção de turbidez (%)
Sulfato de alumínio	45	8,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	93
Cloreto de polialumínio	25	8,1 ± 0,1	3,6 ± 0,4	90
Cloreto férrico	20	6,7 ± 0,1	1,7 ± 0,2	94

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 não estabelece um VMP para turbidez após a etapa de clarificação/decantação, porém Libânio (2010) recomenda que este valor não seja superior a 5,0 NTU para águas brutas de elevada turbidez, acima de 100 NTU. Já para águas de baixa turbidez, nos Estados Unidos existe a recomendação de que a turbidez seja de, no máximo, 2,0 NTU (LIBÂNIO, 2010). Com base nestas recomendações e na turbidez remanescente oferecida por cada coagulante em cada tipo de água, é possível observar que o cloreto férrico mostrou-se mais eficiente tanto para águas de alta turbidez quanto para águas de baixa turbidez, utilizando doses menores que os demais coagulantes e menor quantidade de alcalinizante para ajuste do pH de coagulação.

Segundo Libânio (2010), apesar do cloreto férrico possuir maior custo e menor disponibilidade que o sulfato de alumínio, que é o coagulante mais utilizado nas ETAs brasileiras, o floco formado a partir do uso deste sal de ferro apresenta-se mais denso e com maior

sedimentabilidade, verificando-se assim maior eficiência na remoção das partículas suspensas da água.

Sendo assim, optou-se por seguir as Etapas 3 e 4 utilizando apenas o cloreto férrico como coagulante na etapa de clarificação. Para as águas de elevada turbidez, usou-se a dose de 30 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de aproximadamente 6,7; já para as águas de baixa turbidez, a dose de cloreto férrico utilizada foi de 20 mg.L⁻¹ e mesmo pH de coagulação usado para águas de alta turbidez (6,7).

5.3 Etapa 2: Clarificação para remoção de carbendazim

Utilizando as condições otimizadas para os três coagulantes na Etapa 1 do trabalho, realizaram-se ensaios para avaliar a eficiência da clarificação na remoção de carbendazim. A partir da curva analítica de calibração obtida para quantificação de carbendazim, foram determinadas as concentrações iniciais (entrada da clarificação) e finais (saída da clarificação) do analito. Estas concentrações foram obtidas para cada ensaio com os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e cloreto férrico (SA, PAC e CF), nas águas de alta e baixa turbidez e são mostradas na Tabela 18.

A partir dos resultados destacados na Tabela 18, foram construídos gráficos de concentração inicial e final, conforme Figuras 13 e 14. Destaca-se que as concentrações obtidas e mencionadas na Tabela 18 e Figuras 13 e 14, não foram corrigidas pelo efeito matriz, de forma que seus valores não devem ser interpretados de forma absoluta. Como o objetivo do trabalho é avaliar a eficiência de remoção obtida nos ensaios, o efeito matriz na concentração de cada amostra possivelmente não alterará as porcentagens obtidas.

Analisando as concentrações iniciais do carbendazim nos ensaios de alta e baixa turbidez, esperava-se que estas apresentassem valores próximos à dose teórica de carbendazim (250 µg.L⁻¹), porém isto não foi verificado. Constatou-se assim que as recuperações encontradas foram inferiores e superiores às estimadas na etapa de validação do método (item 5.1.7) utilizado para determinação do agrotóxico. Este fato pode ser atribuído possivelmente à ineficiência da dispersão da solução de trabalho de carbendazim utilizada, mesmo após o tempo de 10 minutos de homogeneização, destacado no item 4.3. Vale destacar também que o agrotóxico em questão não apresenta tendência à fotodegradação (BOUDINA *et al.*, 2003), porém este pode estar adsorvido às partículas suspensas das águas, já que foram verificados maiores desvios padrões das eficiências de remoção nos ensaios de alta turbidez. Todos os

procedimentos para evitar a adsorção de carbendazim em materiais plásticos e de borracha foram adotados, como o uso de jarros de vidro.

Tabela 18 – Resultado dos ensaios de clarificação para águas de alta e baixa turbidez.

Alta Turbidez						
Coagulante	Replicatas	R ^a (%)	C _i ^b (µg.L ⁻¹)	C _f ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
Sulfato de Alumínio	1	12	30,78	19,28	37,36	33 ± 17
	2	13	32,32	17,02	47,33	
	3	8	20,81	17,88	14,10	
Cloreto de Polialumínio	1	11	26,91	16,30	39,41	39
	2	5	13,51 ^d	16,32 ^d	-	
	3	8	18,80 ^d	21,03 ^d	-	
Cloreto Férrico	1	54	135,95	52,44	61,43	67 ± 8
	2	40	100,04	26,81	73,20	
	3	14	35,68 ^b	38,19 ^b	-	
Baixa Turbidez						
Coagulante	Replicatas	R ^a (%)	C _i ^b (µg.L ⁻¹)	C _f ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
Sulfato de Alumínio	1	36	90,40	60,68	32,87	68 ± 30
	2	155	386,96	50,08	87,06	
	3	134	335,51	56,42	83,18	
Cloreto de Polialumínio	1	72	178,98	38,42	78,54	86 ± 6
	2	115	287,56	31,47	89,06	
	3	161	401,47	43,38	89,19	
Cloreto Férrico	1	59	147,64	63,97	56,67	68 ± 12
	2	118	295,93	100,02	66,20	
	3	107	268,67	49,65	81,52	

^a Razão entre a concentração inicial do composto na amostra e a concentração teórica (250 µg.L⁻¹), em porcentagem

^b Concentração inicial

^c Concentração final

^d Resultados excluídos do cálculo da média por apresentarem concentração inicial inferior à concentração final

Para todas as etapas do trabalho não foi possível aplicar testes estatísticos a fim de se determinar se existiam diferenças significativas ou não entre as eficiências de remoção alcançadas, já que os ensaios foram feitos em triplicata e duplicata. Sendo assim, avaliou-se a faixa de variação das eficiências de remoção por meio do desvio padrão, apresentado na Tabela 18.

Figura 13 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação com SA, PAC e CF, para água de elevada turbidez.

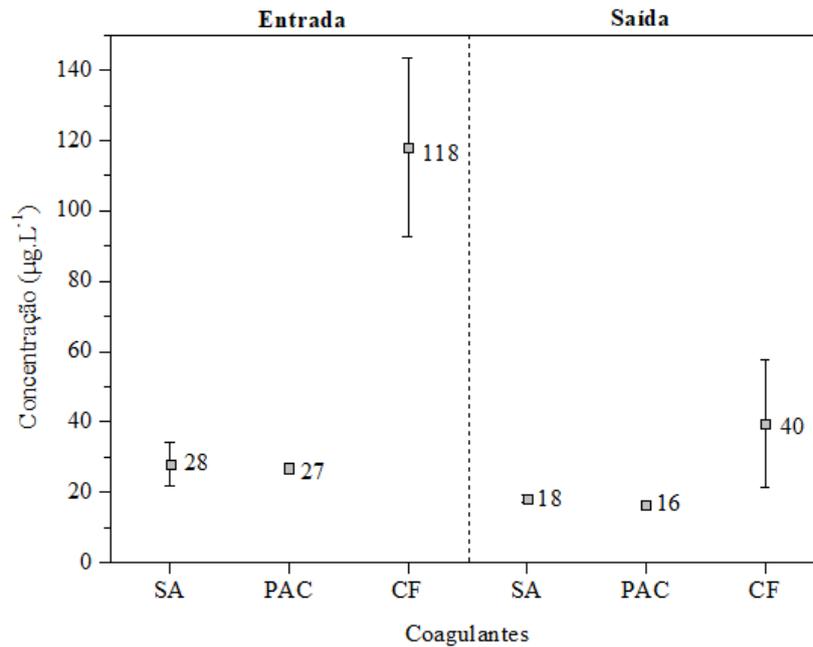
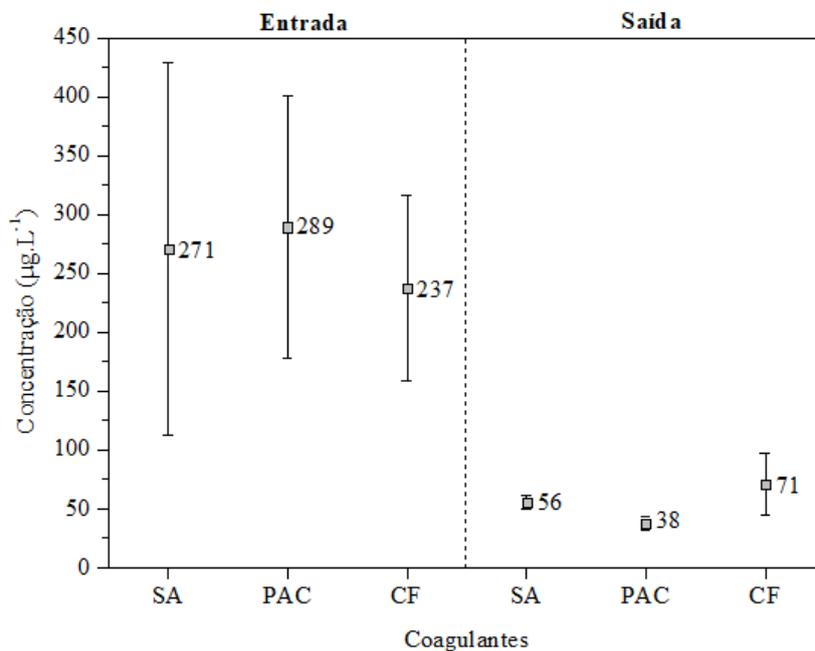


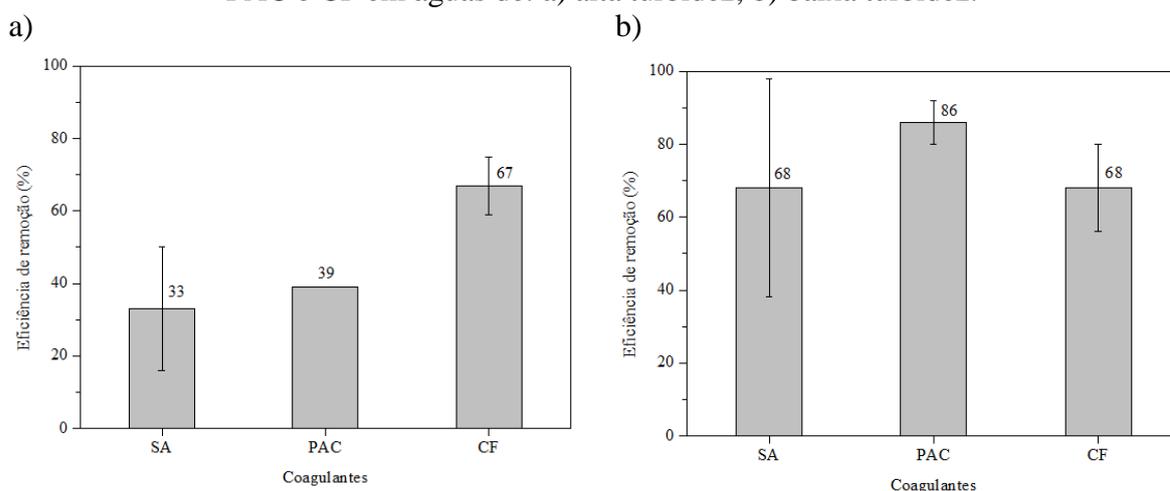
Figura 14 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação com SA, PAC e CF, para água de baixa turbidez.



A partir dos resultados mostrados nas Figuras 13 e 14, foram construídos gráficos de eficiência de remoção para os dois tipos de água, para os três coagulantes, conforme a Figura 15. Nesta, pode-se perceber que para os ensaios com águas de alta turbidez, as remoções médias de carbendazim variaram entre 33 e 67%, sendo o cloreto férrico o coagulante mais eficiente assim como verificado para a remoção de turbidez (Etapa 1). Neste caso, vale destacar que o

precipitado de ferro apresenta a possibilidade interagir com o carbendazim tanto por interações eletrostáticas quanto por ligações covalentes, já que possui orbitais “d” incompletos, que podem receber elétrons do carbendazim para fazer ligação covalente coordenada. Isso não ocorre com o alumínio porque este elemento só tem orbitais s e p. No caso do alumínio, apenas interações eletrostáticas com o carbendazim irão ocorrer, fazendo com que a eficiência de remoção de carbendazim com cloreto férrico seja maior.

Figura 15 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação utilizando SA, PAC e CF em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.



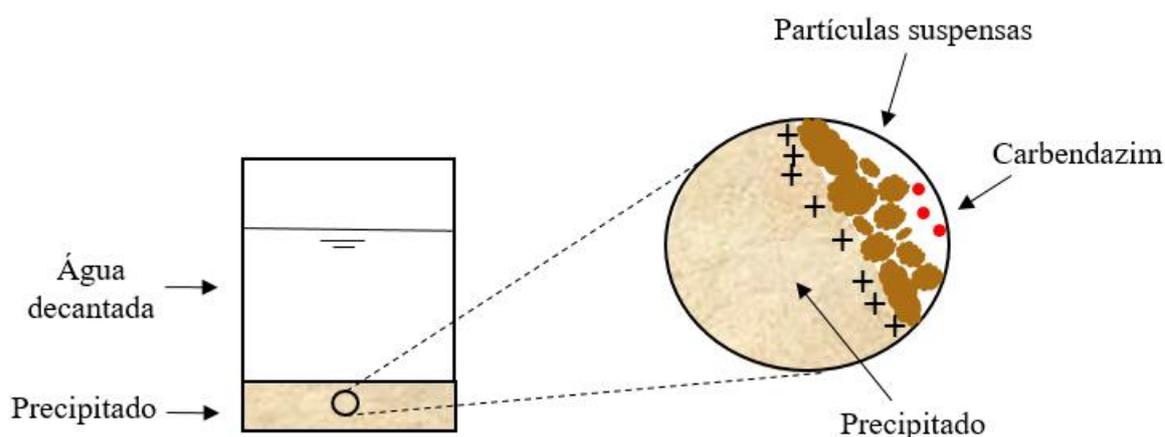
As remoções verificadas podem ser justificadas devido à carga positiva dos precipitados de alumínio e ferro (DEMPSEY; O'MELIA, 1984), que podem interagir com o carbendazim disperso pela água (forma desprotonada), reduzindo sua concentração na água decantada. Vale destacar que nos ensaios de águas de alta turbidez houve uma variação do número de replicatas analisadas devido à exclusão de resultados inconsistentes.

Já para os ensaios com águas de baixa turbidez, verificaram-se eficiências médias de remoção entre 68 e 86%, na qual o cloreto de polialumínio apresentou maior remoção de carbendazim. A partir desta observação, pode-se inferir que no caso de uma menor quantidade de partículas suspensas e coloidais presentes na água, o cloreto de polialumínio é mais eficiente que os demais coagulantes, ao contrário do que foi verificado para o cloreto férrico em águas de alta turbidez. De acordo com Lima (2014), a maior eficiência de remoção de microcontaminantes associada à utilização do PAC é justificada principalmente pelas melhores condições para a coagulação/floculação. Isso ocorre devido à formação de espécies de alumínio altamente carregadas positivamente durante a hidrólise do PAC (ZOUBOULIS *et al.*, 2008), que irão interagir com o carbendazim, apresentando melhor remoção. Vale destacar que a quantidade de

partículas suspensas na água é menor, e logo não irá ocorrer recobrimento do hidróxido de alumínio.

Comparando as Figuras 15a e 15b, foi possível constatar que uma maior quantidade de partículas interfere negativamente na remoção de carbendazim quando se utiliza o cloreto de polialumínio. Já para os demais coagulantes, analisando a faixa de variação das eficiências de remoção, não foi verificada diferença considerável na eficiência de remoção entre águas de alta e baixa turbidez. Neste caso, uma maior quantidade de partículas suspensas parece prejudicar apenas o desempenho do cloreto de polialumínio, podendo ocorrer o recobrimento do hidróxido de alumínio que impede interações com o carbendazim, como mostrado na Figura 16 a seguir.

Figura 16 – Recobrimento do precipitado de alumínio pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez.



Fonte: Autoria própria

Sabe-se que, no equilíbrio, o carbendazim encontra-se na forma aniônica, já que o pK_a do composto é de 4,2, valor este inferior ao pH do meio após coagulação. Dempsey e O'Melia (1984) destacam que o precipitado formado durante a coagulação pelo mecanismo de varredura apresenta carga positiva, seja este formado a partir de um sal de alumínio ou ferro. De acordo com os mesmos autores, os precipitados formados, $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$, apresentam PCZ de 8,5, ou seja, em pH inferior estes irão apresentar carga positiva, possibilitando a atração eletrostática de compostos de carga negativa tais como o carbendazim.

Costa (2017) avaliou a remoção de carbendazim por processo Fenton e testou separadamente a coagulação com sulfato ferroso, em uma dose de 5 mg.L^{-1} , pH igual a 2,8 e tempo de floculação

de 90 min, obtendo eficiência de remoção de 15% ao final do tratamento. Neste caso, a baixa remoção pode ser explicada pelo pH do meio e da dose de sulfato ferroso, que não favorecem a ocorrência de mecanismos de coagulação por varredura, ao contrário do que foi verificado no presente estudo.

5.4 Etapa 3: Clarificação seguida de adsorção em carvão ativado

5.4.1 Adição de CAP juntamente com o coagulante

Nesta etapa, foi avaliada a eficiência de remoção de carbendazim por meio do acoplamento da adsorção por carvão ativado em pó (CAP) à etapa de clarificação utilizando o cloreto férrico como coagulante para os dois tipos de água. Foram testadas as doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹ de CAP sendo este adicionado juntamente com o coagulante durante a mistura rápida na etapa de clarificação. A Tabela 19 destaca os resultados obtidos a partir destes ensaios, sendo possível observar a variação entre as eficiências de remoção em cada replicata.

Tabela 19 – Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (adicionado juntamente com o coagulante) para águas de alta e baixa turbidez.

Alta Turbidez						
Dose de CAP (mg.L ⁻¹)	Replicatas	R ^a (%)	Ci ^b (µg.L ⁻¹)	Cf ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
2,5	1	31	78,31	35,25	54,99	76 ± 30
	2	35	87,70	2,37	97,29	
5	1	36	91,32	20,36	77,70	67 ± 16
	2	28	71,15	31,53	55,68	
10	1	33	81,58	19,32	76,32	59 ± 25
	2	30	76,34	44,76	41,37	
Baixa Turbidez						
Dose de CAP (mg.L ⁻¹)	Replicatas	R ^a (%)	Ci ^b (µg.L ⁻¹)	Cf ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
2,5	1	39	98,04	27,46	71,99	72
	2	59	148,26 ^d	265,83 ^d	-	
5	1	25	62,68	20,20	67,77	73 ± 7
	2	36	90,24	20,08	77,75	
10	1	43	108,29	7,59	92,99	87 ± 8
	2	42	104,22	19,17	81,61	

^a Razão entre a concentração inicial do composto na amostra e a concentração teórica (250 µg.L⁻¹), em porcentagem

^b Concentração inicial

^c Concentração final

^d Resultados excluídos do cômputo da média por apresentarem concentração inicial inferior à concentração final

A partir desta, foram construídos os gráficos de concentração média inicial e final para cada experimento, mostrados nas Figuras 17 e 18, nas quais pode ser observada baixa recuperação de carbendazim, ou seja, a concentração inicial não correspondeu à dose teórica de $250 \mu\text{g.L}^{-1}$, assim como verificado na Etapa 2. Além disso, nas Figuras 19a e 19b, destacam-se as remoções médias obtidas para cada condição. A réplica 2 da dose $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (baixa turbidez) foi eliminada e não contabilizada na média.

Figura 17 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (adição junto com o coagulante) nas doses de $2,5$; 5 e 10 mg.L^{-1} , para água de elevada turbidez.

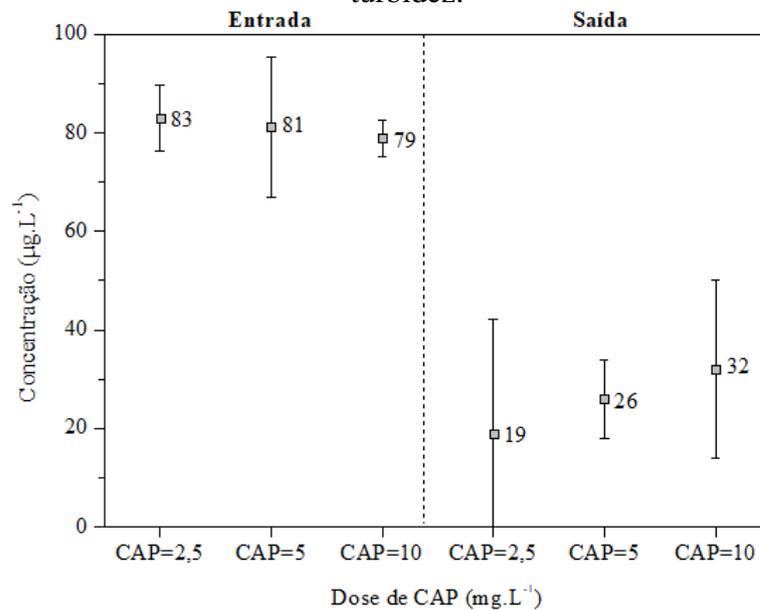
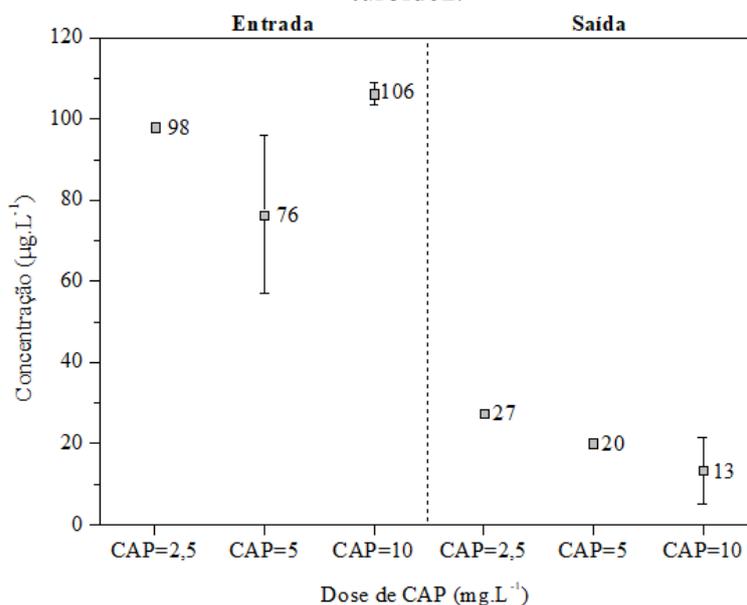
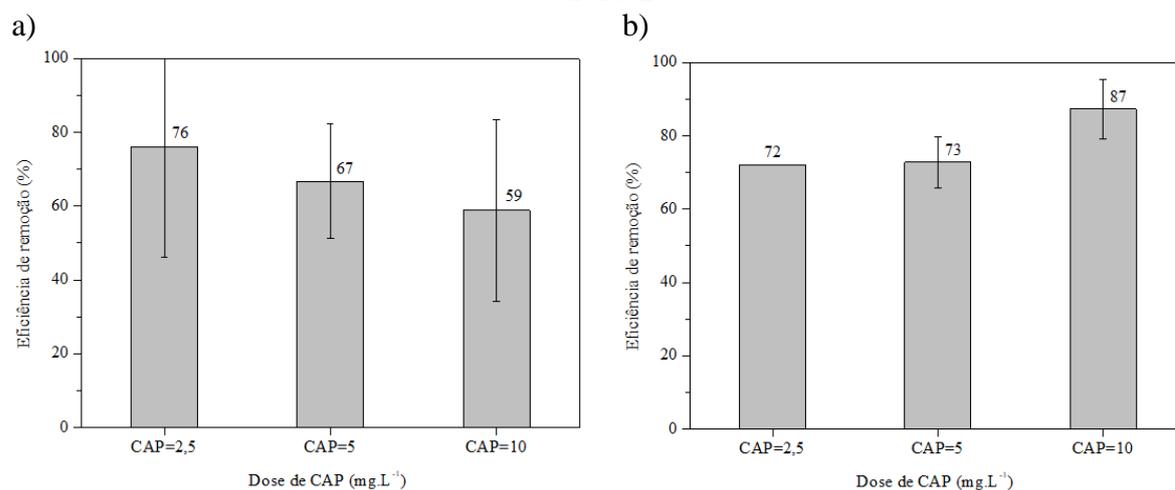


Figura 18 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (adição junto com o coagulante) nas doses de $2,5$; 5 e 10 mg.L^{-1} , para água de baixa turbidez.



Conforme a Figura 19, quando foram utilizadas águas de alta turbidez, observa-se que a medida em que se aumentou a dose de CAP, verificou-se uma redução da eficiência de remoção de carbendazim, apresentando valores médios entre 59 e 76%. Contudo, comparando as faixas de variação das eficiências de remoção, não foi observada diferença considerável entre as doses de CAP. Levando em consideração as remoções obtidas na Etapa 2 do trabalho para o coagulante cloreto férrico (67%), pode-se dizer que a utilização de CAP não apresentou vantagem comparada à utilização apenas da clarificação. Este fato pode ser justificado por um possível recobrimento da superfície do carvão pela existência de uma maior quantidade de partículas suspensas, como mostrado na Figura 20, não sendo observada elevação da eficiência de remoção de carbendazim neste caso.

Figura 19 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (junto com o coagulante) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹, em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.

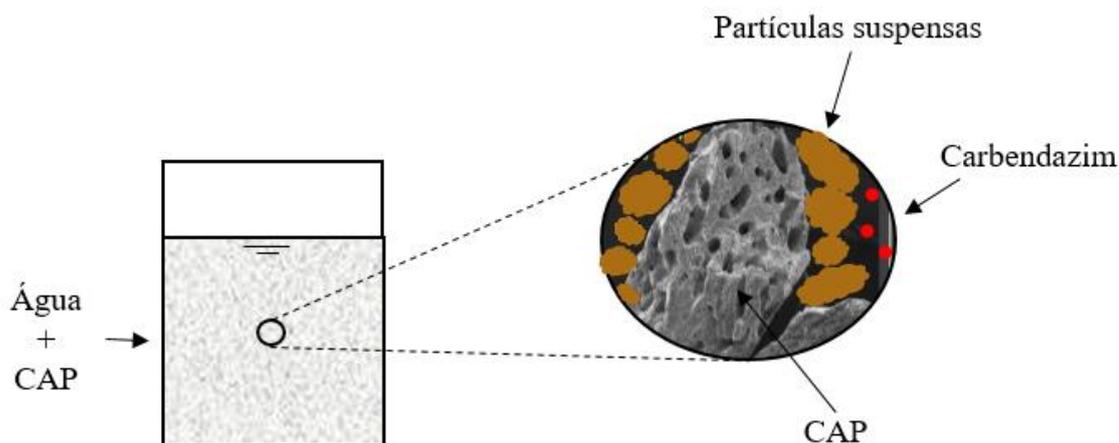


Já nos ensaios com águas de baixa turbidez, observou-se melhora na eficiência de remoção de carbendazim apenas para dose de 10 mg.L⁻¹, alcançando valor médio de 87%. Em comparação com o resultado alcançado apenas com a clarificação usando cloreto férrico (68% de remoção de carbendazim), houve um aumento na remoção indicando uma melhora na eficiência do acoplamento do CAP à clarificação na dose de 10 mg.L⁻¹.

Os resultados obtidos para os ensaios com água de alta turbidez indicam que as partículas suspensas da água recobrem os sítios de adsorção do CAP, diminuindo sua eficiência. Caso o cloreto férrico fosse adsorvido pelo carvão, à medida que a dose de CAP aumentasse, para água de baixa turbidez, deveria haver piora na eficiência de remoção das partículas suspensas e do carbendazim pela etapa de clarificação. Isso tenderia a anular ou diminuir o aumento de remoção que seria observado pela adsorção do agrotóxico ao carvão. Este fato não é verificado

devido ao PCZ deste carvão, que é de 10,5 (TONUCCI, 2014). Assim em pH inferior a este valor (pH de coagulação) a superfície do carvão apresenta-se positivamente carregada, indicando que não ocorre adsorção de íons de Fe^{2+} de carga positiva e de seus hidróxidos.

Figura 20 – Recobrimento do CAP pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez.



Fonte: Autoria própria

Comparando os resultados obtidos utilizando os dois tipos de água, foi possível concluir que apenas na maior dose de CAP, para águas de baixa turbidez, alcançou-se melhoria de eficiência de remoção de carbendazim. Constatou-se que uma maior quantidade de partículas suspensas e coloidais, presentes na água de alta turbidez, prejudica a eficiência do tratamento de clarificação associado à adsorção por CAP. Isso acontece devido ao fato de que o excesso de partículas suspensas pode bloquear fisicamente os sítios de adsorção do CAP, impedindo as interações com carbendazim (Figura 20). Assim, verifica-se eficiências de remoção mais próximas dos valores alcançados apenas com a clarificação.

Conforme destacado por Di Bernardo e Dantas (2005), a aplicabilidade na ETA ao se adicionar o CAP juntamente com o coagulante na unidade de mistura completa reside no fato de que ocorrerá uma mistura mais eficiente do adsorvente na água a ser tratada. Porém, os autores destacam que é possível ocorrer uma redução na taxa de adsorção devido ao recobrimento da superfície do carvão pelas partículas, devido à interferência do coagulante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), como observado no presente estudo para águas de alta turbidez. Além disso, o tempo de contato utilizado pode ser insuficiente para a remoção de determinado composto, sendo que neste caso utilizou-se tempo de contato igual ao tempo de floculação, de 20 min.

5.4.2 CAP como pós-tratamento da clarificação

Além da avaliação da eficiência a adição do CAP juntamente com o coagulante, também foi verificada a eficiência da adição do CAP como pós-tratamento da clarificação, utilizando tempo de contato de 30 minutos também nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹ nos dois tipos de água. Na Tabela 20 são mostrados os resultados obtidos nestes ensaios e, a partir destes, foram elaborados os gráficos de concentração inicial e final média para cada dose de CAP. Neste caso também verificou-se uma ampla variação das eficiências de remoção de cada replicata, como visto nos demais ensaios.

Tabela 20 – Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (pós-tratamento) para águas de alta e baixa turbidez (3,0 ± 0,3 NTU e 1,7 ± 0,2 NTU)

Alta Turbidez						
Dose de CAP (mg.L ⁻¹)	Replicatas	R ^a (%)	Ci ^b (µg.L ⁻¹)	Cf ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
2,5	1	47	117,28	26,08	77,76	74 ± 6
	2	26	66,14	20,09	69,63	
5	1	42	105,65	18,54	82,46	85 ± 4
	2	39	98,44	11,33	88,49	
10	1	41	102,76	11,57	88,74	57 ± 45
	2	54	134,16	100,88	24,81	
Baixa Turbidez						
Dose de CAP (mg.L ⁻¹)	Replicatas	R ^a (%)	Ci ^b (µg.L ⁻¹)	Cf ^c (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média (%)
2,5	1	36	89,84	25,53	71,58	74 ± 4
	2	37	91,72	20,63	77,50	
5	1	25	62,26	16,53	73,45	74 ± 1
	2	28	70,84	17,46	75,36	
10	1	23	57,29	5,50	90,41	90 ± 0
	2	32	80,64	7,49	90,72	

^a Razão entre a concentração inicial do composto na amostra e a concentração teórica (250 µg.L⁻¹), em porcentagem

^b Concentração inicial

^c Concentração final

Nas Figuras 21 e 22 são destacadas as concentrações iniciais e finais médias de carbendazim nas amostras na entrada da clarificação e nas amostras na saída da adsorção com CAP, respectivamente. Nesta etapa também foi verificada recuperação de carbendazim das amostras iniciais inferior às recuperações estimadas na etapa de validação. Observando as recuperações médias das Etapas 2 e 3, tem-se os valores médios de 73% para a clarificação, 34% para clarificação com adição de CAP junto ao coagulante e 36% para CAP após clarificação, sendo a Etapa 2 destoante das demais. A Figura 23 mostra as eficiências de remoção encontradas para

os dois tipos de água nas três doses de CAP utilizadas, construída a partir das diferenças entre concentração inicial e final mostradas nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹, para água de elevada turbidez (turbidez inicial = 200 NTU e turbidez da água clarificada = 3,0 ± 0,3 NTU).

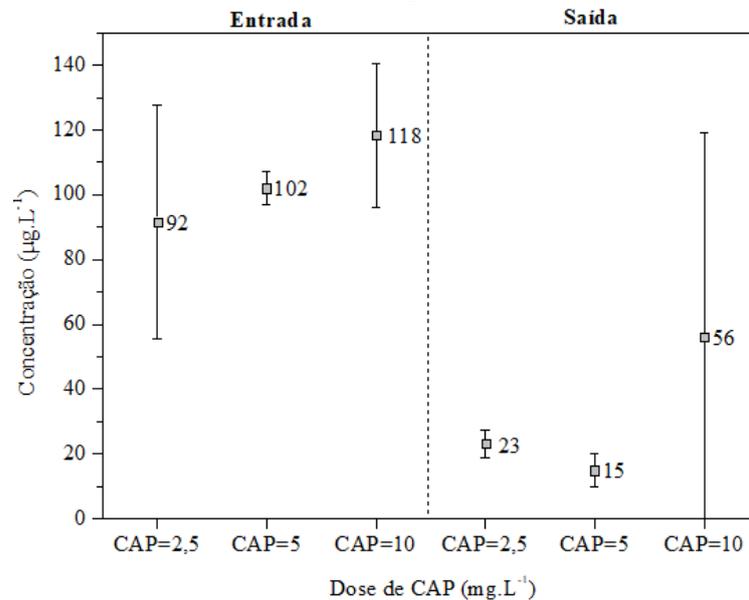
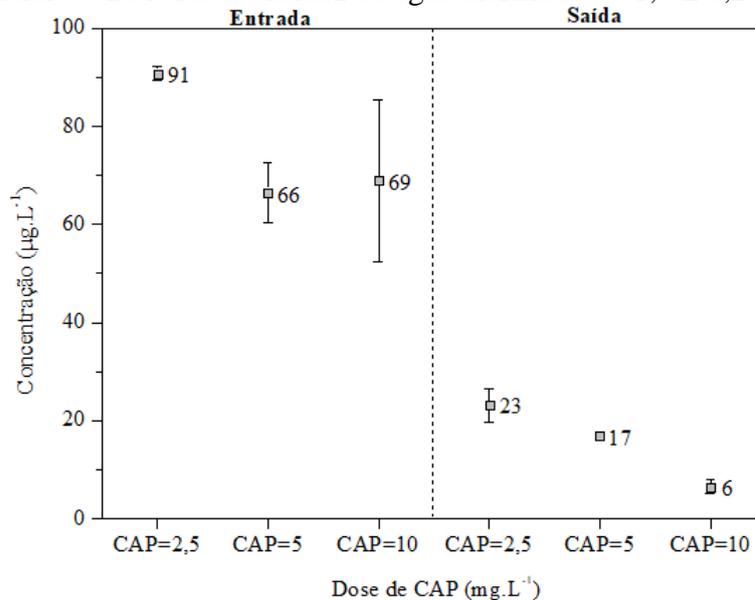


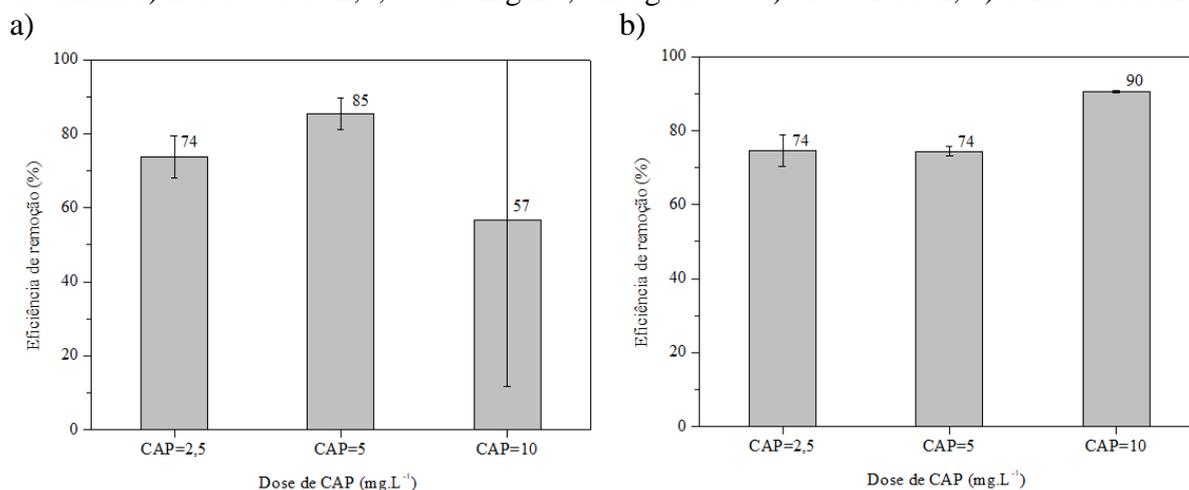
Figura 22 – Concentrações iniciais e finais de carbendazim para os ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L⁻¹, para água de baixa turbidez (turbidez inicial = ~20 NTU e turbidez da água clarificada = 1,7 ± 0,2 NTU).



De acordo com o Figura 23a, pode-se perceber a dose de 5 mg.L⁻¹ de CAP foi a que alcançou maior eficiência média (85%), porém levando em conta a variação dos resultados obtidos, tem-se que a eficiência alcançada na dose de 10 mg.L⁻¹ pode ter sido próxima à eficiência obtida com 5 mg.L⁻¹ de CAP. No caso da utilização apenas da etapa de clarificação, alcançou-se

eficiência de remoção de $67 \pm 8\%$ do agrotóxico para o coagulante cloreto férrico, sendo assim a adsorção com CAP como pós-tratamento também não apresentou-se vantajosa.

Figura 23 – Eficiência de remoção de carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg.L^{-1} , em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.



Para os ensaios com águas de baixa turbidez (Figura 23b), observou-se uma eficiência de remoção de carbendazim mais acentuada na dose de 10 mg.L^{-1} (90%), enquanto nas demais doses os resultados foram semelhantes. Em comparação apenas com os resultados obtidos na clarificação com cloreto férrico, observou-se que o uso do CAP como pós-tratamento foi também favorável na dose de 10 mg.L^{-1} .

Com relação aos resultados referentes às faixas de variação das águas de alta e baixa turbidez para cada dose, as eficiências de remoção não apresentaram diferenças consideráveis. Esse fato já era esperado visto que nesses ensaios houve primeiramente a remoção dos flocos formados para os dois tipos de água e só em seguida a água foi submetida à adsorção. A turbidez remanescente utilizando apenas a clarificação para os ensaios de alta turbidez foi de $3,0 \pm 0,3$ NTU e para os ensaios de baixa turbidez, este valor foi de $1,7 \pm 0,2$ NTU. Assim, não houve diferença considerável entre a quantidade de partículas suspensas no início da adsorção para os dois ensaios.

Avaliando as faixas de variação das eficiências de remoção, a adição do CAP como pós-tratamento na dose de 10 mg.L^{-1} só se justifica no caso de águas de baixa turbidez, já que nos demais ensaios não foi verificada melhoria considerável. Neste caso, não foi observado o recobrimento dos sítios do carvão ativado já que a turbidez no início do processo de adsorção utilizando os dois tipos de água apresentou valores próximos.

Di Bernardo e Dantas (2005) destacam que, apesar de apresentar maior eficiência quando utilizado após a etapa de decantação, esta alternativa pode causar um aumento da carga de

sólidos a serem retidos nos filtros, ocasionando numa redução da duração da carreira de filtração. Assim, seria necessário utilizar uma unidade que possibilitasse a sedimentação do CAP antecedendo a etapa de filtração, a fim de reduzir a quantidade de sólidos na filtração, como por exemplo como a utilização de um decantador.

Na literatura, o único estudo que testa a adsorção com CAP para a remoção de carbendazim alcançou remoção máxima de 55% do agrotóxico, numa dose de 5 mg.L^{-1} e tempo de contato de 480 min (GIRY; AYELE; GAUTHIER, 2001), destacando-se assim a inviabilidade da aplicação dessa condição em ETAs devido ao elevado tempo de contato utilizado. Foi possível observar maior eficiência de remoção no presente estudo que no estudo citado, evidenciando a importância da utilização do processo de clarificação como primeira etapa da remoção da substância em estudo.

Segundo Giry, Ayele e Gauthier (2001), a molécula de carbendazim pode apresentar um momento dipolar que pode levar à formação de ligações de hidrogênio com grupos mais polares (Ex. fenol, amina, amida) presentes na superfície do CAP. Adicionalmente, o CAP apresenta alta capacidade de estabelecer interações de van der Waals, fato este que justifica possivelmente a eficiência da utilização da adsorção com CAP na remoção do carbendazim, que possui um anel aromático e pode fazer ligações de natureza hidrofóbica com grupos apolares do carvão (GIRY; AYELE; GAUTHIER, 2001).

5.5 Etapa 4: Clarificação seguida de cloração

5.5.1 Degradação de carbendazim por cloração

Na Etapa 4 do trabalho, testou-se a associação da clarificação com a cloração utilizando como oxidante o hipoclorito de sódio durante 30 min, para as águas de alta e baixa turbidez. Todos os resultados obtidos são mostrados na Tabela 21 e foram representados no gráfico da Figura 24, que mostram as concentrações de carbendazim obtidas ao longo do tempo de contato (0, 5, 10, 20 e 30 min) para os dois tipos de água. Os pontos que apresentaram valores abaixo do limite de quantificação foram considerados iguais a zero nos gráficos.

Tabela 21 – Resultados dos ensaios de cloração pós-clarificação para águas de alta e baixa turbidez (faixa de turbidez inicial: $3,0 \pm 0,3$ NTU e $1,7 \pm 0,2$ NTU).

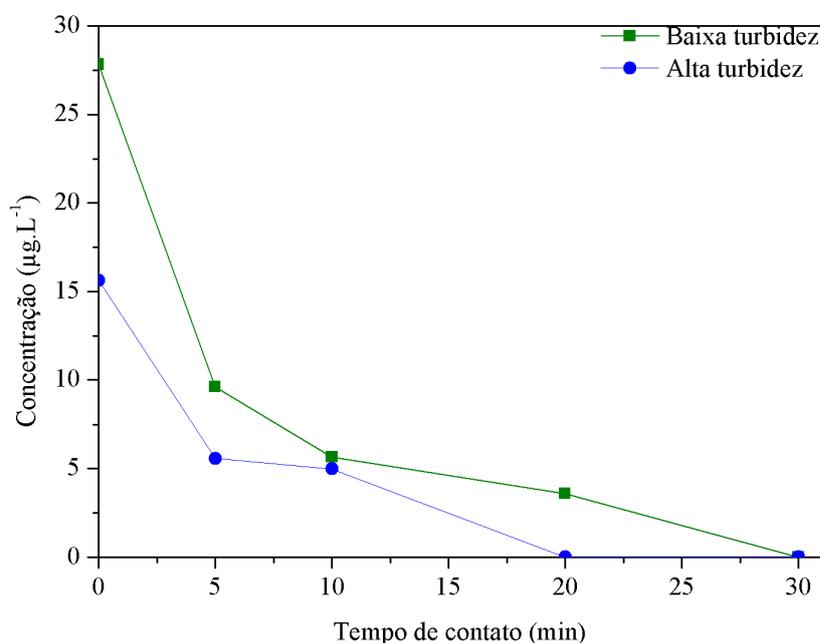
Alta Turbidez					
Replicatas	Tempo (min)	Cloro Residual ($\text{mg Cl}_2\text{L}^{-1}$)	C.t	Concentração ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração média ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	0	-	-	19,50	$15,63 \pm 5,47$
2				11,76	
1	5	0,2	1	5,57	5,57
2				< LQ	
1	10	0,2	2	4,98	4,98
2				< LQ	
1	20	0,2	4	< LQ	< LQ
2				< LQ	
1	30	0,1	3	< LQ	< LQ
2				< LQ	
Baixa Turbidez					
Replicatas	Tempo (min)	Cloro Residual ($\text{mg Cl}_2\text{L}^{-1}$)	C.t	Concentração ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração média ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	0	-	-	18,29	$27,81 \pm 13,46$
2				37,33	
1	5	0,3	1,5	13,90	$9,62 \pm 6,06$
2				5,34	
1	10	0,2	2	5,65	5,65
2				< LQ	
1	20	0,2	4	3,59	3,59
2				< LQ	
1	30	0,1	3	< LQ	< LQ
2				62,66 ^a	

^a Resultado excluído por apresentar concentração inicial inferior à concentração final

^b Concentração de carbendazim após a etapa de cloração

Foi possível observar uma redução da concentração carbendazim em ambos os casos, sendo verificada a degradação aproximadamente completa do agrotóxico no tempo de contato de 20 min para águas de alta turbidez, considerando que as amostras apresentaram concentrações (com base na curva analítica) abaixo do limite de quantificação. Já para o ensaio de águas de baixa turbidez este fato também foi verificado no tempo de 30 minutos. Ressalta-se que estes ensaios foram precedidos da etapa de clarificação com cloreto férrico na qual uma quantidade considerável do composto já havia sido removida. Adicionalmente, a turbidez inicial na etapa de cloração apresenta-se na faixa de $3,0 \pm 0,3$ NTU e $1,7 \pm 0,2$ NTU para os ensaios de alta e baixa turbidez, respectivamente, como observado no item 5.2.

Figura 24 – Variação da concentração de carbendazim durante o ensaio de cloração (Cl_2 inicial = 2 mg.L^{-1}), precedido da etapa de clarificação para águas de alta turbidez e baixa turbidez.



Durante a etapa de coagulação, manteve-se pH das águas próximo de 6,7 no caso da utilização do cloreto férrico como coagulante. Considerando esse valor, Di Bernardo e Dantas (2005) relatam o predomínio da espécie HClO após a aplicação do hipoclorito de sódio, sendo esta espécie mais eficiente na inativação de microrganismos em geral, que é o objetivo principal da etapa de cloração. Além da inativação de microrganismos patogênicos, o cloro oxida compostos orgânicos, como é o caso do carbendazim, já que pode ser adicionado à molécula do agrotóxico em carbonos sp^2 ou sp , ou seja, com insaturações. No caso do carbendazim, a adição de cloro, seja por reações de adição ou substituição, ocorrerá provavelmente no anel aromático da molécula.

Em ETAs, no caso de utilização da cloração após as etapas da clarificação, indica-se tempo contato mínimo de 10 min, sendo recomendado adoção de 30 min para contato entre a água e o desinfetante garantindo a dispersão deste (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Neste tempo, observou-se a redução da concentração de carbendazim a níveis inferiores aos limites de quantificação do método utilizado, indicando que este é suficiente para degradação do agrotóxico.

Considerando recomendações da Portaria nº 2914/2011, para águas com temperatura de 20°C , concentração de cloro residual menor que $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH entre 6,5 e 7,0 como observado no presente estudo, indica-se utilização de tempo de contato mínimo entre 17 e 20 min. Além disso,

esta mesma Portaria especifica que seja mantido um residual mínimo de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre em todo o sistema de distribuição, incluindo reservatórios e redes, sendo que este valor só não foi observado no tempo de 30 min, conforme Tabela 21.

Por meio do produto entre a concentração do desinfetante (C) e o tempo de contato (t), é possível obter a grandeza Ct , que indica a eficiência das condições utilizadas. Sabe-se que quanto maior for o Ct maior será a eficiência na inativação de microrganismos e na oxidação de compostos orgânicos tais como o agrotóxico em estudo. De acordo com os valores de Ct observados na Tabela 21, tem-se que até o tempo de 20 min, a eficiência da oxidação aumenta. Porém, ao final do tratamento (30 min) observa-se uma redução do Ct , indicando assim uma diminuição da eficiência da oxidação.

Como mencionado anteriormente, durante a cloração da água ocorre a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos além da inativação dos microrganismos, criando uma demanda de cloro, ou seja, uma quantidade de cloro é consumida em determinado tempo para oxidar compostos e microrganismos. A demanda de cloro do presente estudo pode ser determinada pela subtração da dose de cloro aplicada e o cloro residual, sendo esta mostrada na Tabela 22.

Em meio aquoso, o ácido hipocloroso (HOCl) pode reagir com compostos orgânicos por meio de três mecanismos: adição, na qual átomos de cloro podem ser adicionados à molécula do composto; oxidação; e substituição, onde ocorre a substituição de átomos do composto orgânico, como H, por átomos de Cl. Somente as reações de adição e substituição podem formar compostos orgânicos clorados, porém as reações de oxidação são as que mais contribuirão para a demanda de cloro (NRC, 1980).

Deve-se destacar que a maior demanda de cloro pode estar associada à oxidação de matéria orgânica dissolvida e suspensa, já que a demanda de cloro para reagir com carbendazim é pequena. Isso ocorre porque, considerando que na reação de bi cloração de carbendazim (ver Tabela 23) são consumidos 2 mols de HOCl , a demanda de cloro seria, a partir da relação estequiométrica, inferior a $15 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, com a possível formação de subprodutos, parte da demanda de cloro também pode estar associada à degradação destes compostos.

Tabela 22 – Demanda de cloro em função do tempo de contato para os ensaios com águas de alta e baixa turbidez.

Tempo de contato (min)	Demanda de cloro (mg.L ⁻¹)	
	Alta turbidez	Baixa turbidez
5	1,8	1,7
10	1,8	1,8
20	1,8	1,8
30	1,9	1,9

5.5.2 Cinética de degradação do carbendazim

Para determinar a cinética de degradação do agrotóxico carbendazim, aplicaram-se os cinco modelos cinéticos: ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para cada um dos ajustes, foram obtidos o coeficiente de correlação R^2 e calculado o RMSE, e estes foram plotados em gráficos conforme Figura 25 para águas de alta turbidez e Figura 26 para águas de baixa turbidez.

Figura 25 – Gráfico utilizado para avaliar o ajuste dos modelos utilizados para águas de alta turbidez.

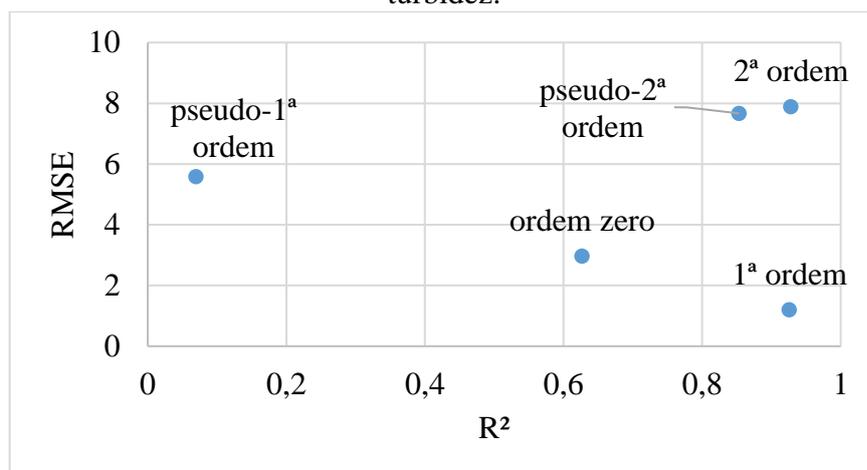
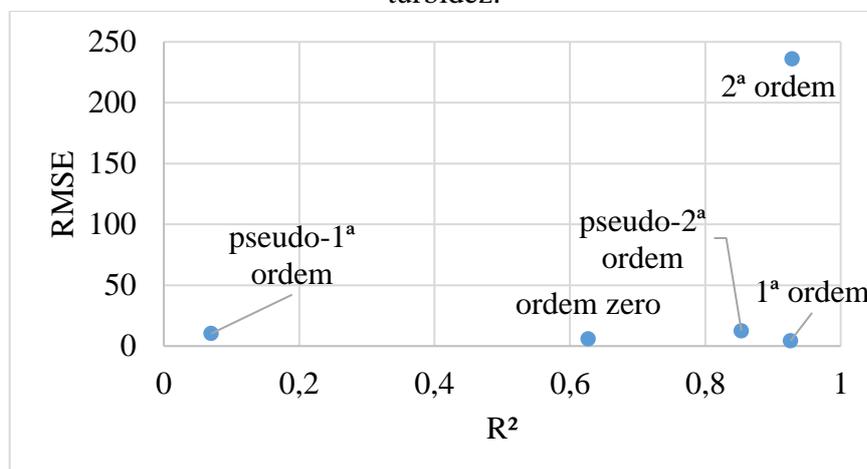
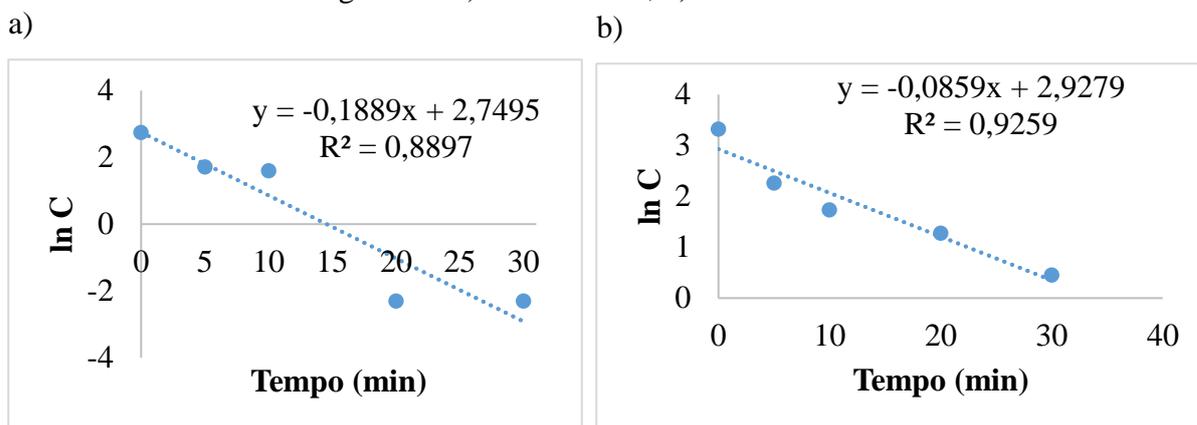


Figura 26 – Gráfico utilizado para avaliar o ajuste dos modelos utilizados para águas de baixa turbidez.



Observando as Figuras 25 e 26, pode-se inferir que para os dois tipos de água o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, ou seja, menor RMSE e R^2 mais próximo de 1 foi o de primeira ordem. Os seus respectivos gráficos e equações da reta são mostrados na Figura 27.

Figura 27 – Ajuste das concentrações de carbendazim aos modelos de primeira ordem para águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez.



A partir das Figuras 27a e 27b e das equações da reta de cada linha de tendência, é possível obter a constante de velocidade de reação k para os dois tipos de água. No caso das águas de alta turbidez tem-se que $k = 0,19 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,8897$, e para águas de baixa turbidez $k = 0,09 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,9259$. A partir do k de cada um dos ajustes, pode-se afirmar que a degradação do carbendazim por meio da cloração no primeiro caso foi mais rápida que no segundo.

Além das constantes de velocidade de reação, também é possível determinar o tempo de meia-vida do carbendazim para os dois ensaios. No primeiro caso (Figura 27a), tem-se tempo de meia-vida igual a 3,67 min e para o segundo caso (Figura 27b) o tempo de meia-vida do agrotóxico é de 8,07 min.

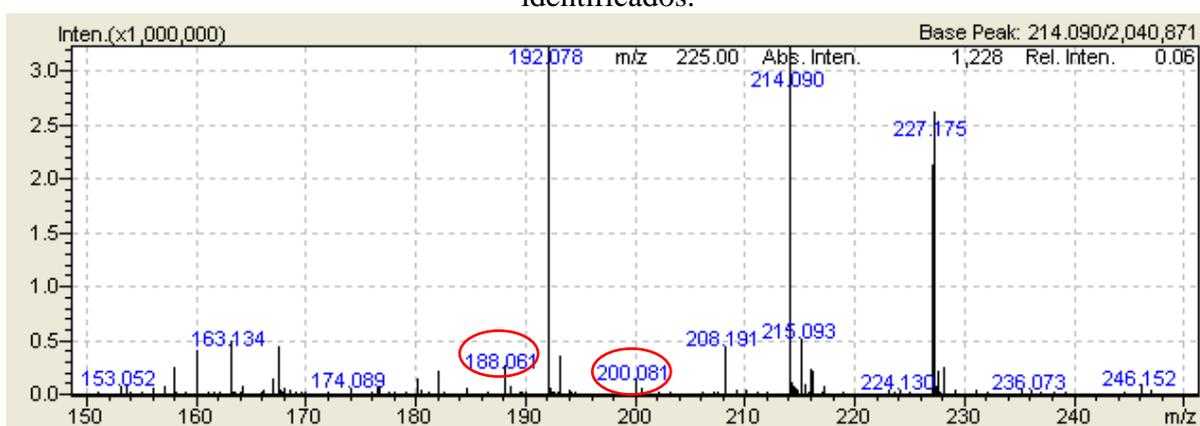
5.5.3 Possíveis subprodutos de carbendazim por meio da cloração

Inicialmente, para se obter os subprodutos da degradação do carbendazim, foi feita uma busca na bibliografia nacional e internacional de compostos formados a partir da oxidação do agrotóxico por meio da utilização de cloro. Porém, não foram encontrados estudos que relatassem a formação de tais compostos, dificultando assim a proposição destas estruturas.

Assim, para facilitar a busca por possíveis subprodutos, realizou-se um ensaio de cloração com tempo de contato de 30 minutos em água ultrapura com uma alta dose de carbendazim

(1,5 mg.L⁻¹), evitando o aparecimento de picos no espectro de massas referentes à matriz, no caso as águas de alta e baixa turbidez. Foi feita uma eliminação manual de picos que apareceram tanto no branco, referente a uma amostra na qual não foi adicionado carbendazim, quanto nas amostras do tempo zero, coletadas imediatamente após a adição do hipoclorito de sódio, na qual esperava-se não apresentar subprodutos de carbendazim. A partir destas considerações, foi feita uma busca pelos possíveis produtos de degradação do agrotóxico, sendo obtidos dois picos destacados na Figura 28.

Figura 28 – Espectro referente ao tempo de contato de 5 min com os possíveis subprodutos identificados.



Os dois picos que foram recorrentes tanto nos ensaios com a matriz, como mostrado nas Figuras 29 e 30, quanto nos ensaios com água ultrapura, sendo estes com razão m/z igual a 188,0607 e 200,0808.

Figura 29 – Espectro referente aos ensaios com água de alta turbidez com os possíveis subprodutos identificados.

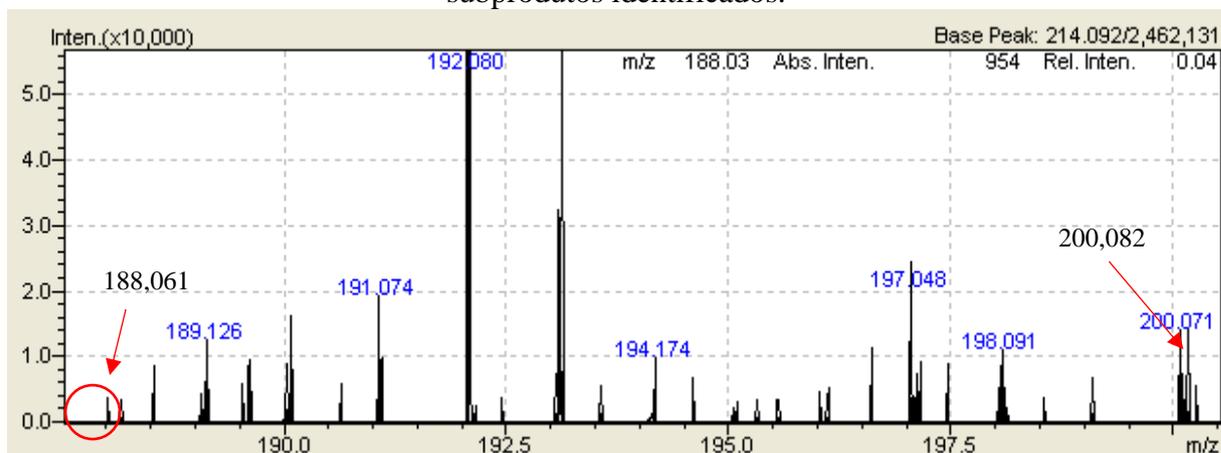
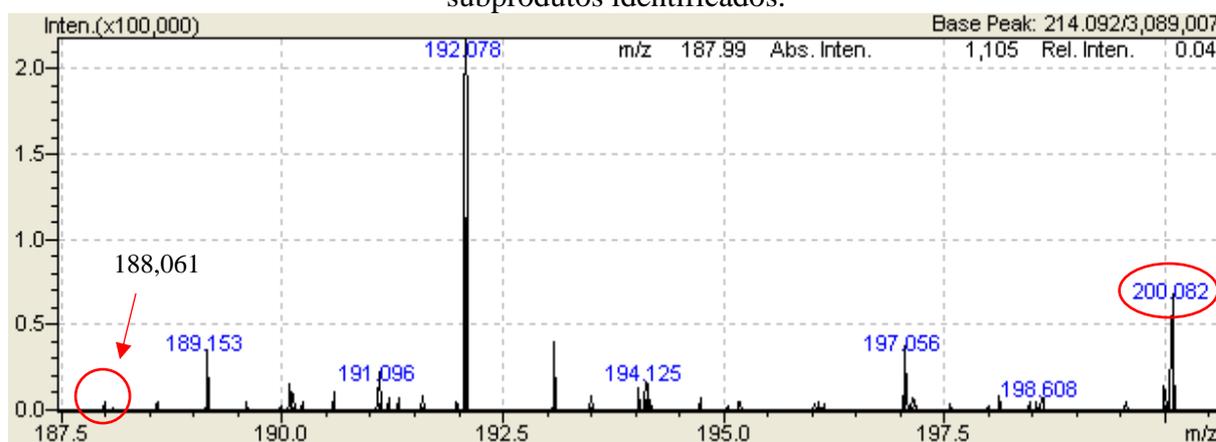
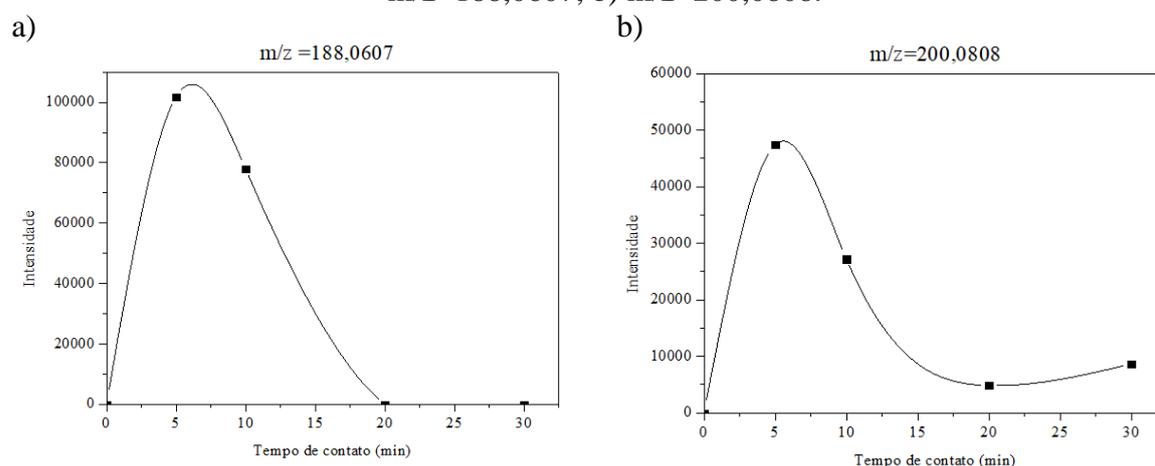


Figura 30 – Espectro referente aos ensaios com águas de baixa turbidez com os possíveis subprodutos identificados.



A seguir, na Figura 31, é mostrada a variação da intensidade dos dois picos ao longo dos 30 minutos de tempo de contato da cloração. A partir destas, é possível observar que o pico de razão $m/z = 188,0607$ apresenta-se em intensidade máxima, ou seja, em maior concentração, próximo ao tempo de contato igual a 7 min, sendo verificado o seu desaparecimento já no tempo de 20 min. Já na Figura 31b, o pico de razão $m/z = 200,0808$ encontra-se em concentração máxima próximo de 5 min e a partir daí ocorre a diminuição da concentração, não sendo verificada sua degradação por completo até o fim do ensaio.

Figura 31 – Variação da intensidade em função do tempo de contato para os picos: a) $m/z=188,0607$; b) $m/z=200,0808$.



Utilizando ferramentas do software “LabSolutions”, foi possível obter, com base na razão m/z destes compostos, as possíveis fórmulas moleculares referentes a estes compostos. Na Tabela 23 são mostradas as possíveis fórmulas moleculares referentes aos dois picos supostamente considerados como subprodutos.

Tabela 23 – Possíveis fórmulas moleculares dos íons de m/z 188,0607 e m/z 200,0808.

m/z = 188,0607	m/z = 200,0808
C ₆ H ₁₅ NOCl ₂	C ₈ H ₁₆ NOCl
	C ₅ H ₁₄ N ₃ O ₃ Cl
	C ₂ H ₂₁ NO ₃ Cl ₂
	C ₄ H ₁₉ NO ₃ Cl ₂

No presente estudo não foi possível propor possíveis estruturas destas moléculas, o que permitirá a proposição de rotas de oxidação pela cloração. Essa esta etapa demandaria uma pesquisa bastante detalhada da formação destes compostos, face a ausência de estudos publicados, e infelizmente não há tempo para fazê-lo para apresentação neste trabalho. Assim, sugere-se como investigação futura a proposição destas estruturas a fim de se preencher a lacuna existente no estado da arte com relação à formação subprodutos da cloração de carbendazim.

6 CONCLUSÃO

Com relação à remoção do carbendazim na etapa de clarificação utilizando condições otimizadas para a remoção de partículas suspensas, foi possível observar eficiências de remoção variadas (33 a 67% para águas de alta turbidez; 68 a 86% para águas de baixa turbidez), sendo que em águas de alta turbidez o cloreto férrico foi o coagulante mais eficiente enquanto que em águas de baixa turbidez o cloreto de polialumínio se destacou em relação aos demais. A eficiência do cloreto férrico no primeiro tipo de água está relacionada com sua capacidade de interagir com o agrotóxico tanto por ligações covalentes tanto por interações eletrostáticas. Além disso, a presença de maior quantidade de partículas suspensas na água pode recobrir o precipitado de alumínio, tornando-o menos eficiente. No segundo caso, com a redução das partículas suspensas, o PAC sobressai em relação aos demais, devido à formação de espécies de Al altamente carregadas positivamente que interagem com o carbendazim.

A turbidez é um parâmetro que influencia na remoção do agrotóxico, visto que a clarificação apresentou eficiências de remoção inferiores nos ensaios utilizando águas de ~200 NTU. Diante do exposto, é possível inferir que a variação do parâmetro turbidez ao longo das estações do ano em uma ETA irá influenciar na remoção de carbendazim, visto que na época chuvosa a quantidade de partículas suspensas na água é maior que na estação seca.

O acoplamento da etapa de adsorção com CAP à etapa de clarificação, sendo este adicionado juntamente com o coagulante ou utilizado como pós-tratamento, não apresentou melhoria considerável à etapa de clarificação como um todo. Apenas para a dose de 10 mg.L^{-1} aplicada às águas de baixa turbidez foi verificado incremento na faixa de remoção em ambos os casos. No caso da adição de CAP juntamente com o coagulante, a maior quantidade de partículas suspensas pode ter recoberto os sítios de adsorção, reduzindo a área disponível para interação com o carbendazim. Sendo assim, não se justifica o emprego do CAP mineral testado em ETAs para a remoção do agrotóxico, visto que a implantação deste acarretaria num custo mais elevado de operação, além da necessidade de modificação estrutural das unidades. Tal comportamento, de certa forma inesperado, pode ter ocorrido pela natureza hidrofílica do poluente e pela ausência de grupos no carvão capazes de interagir eficientemente com o carbendazim.

A associação da etapa de cloração com hipoclorito de sódio à clarificação demonstrou ser eficiente para a remoção/degradação de carbendazim, visto que ao fim dos ensaios com os dois tipos de água a concentração do composto apresentou-se inferior ao limite de quantificação do método analítico utilizado. A degradação do agrotóxico ajustou-se melhor ao modelo cinético

de primeira ordem, em que a taxa de degradação é proporcional à concentração do substrato a ser oxidado.

Porém, vale destacar a identificação de dois produtos provenientes de degradação do carbendazim por cloração. Um destes possíveis subprodutos não foi degradado por completo ao fim da cloração, ressaltando-se assim a importância da sua identificação e verificação de sua toxicidade, para subsidiar avaliação de risco à saúde da população abastecida por águas que contém carbendazim ou seus metabólitos.

Diante do exposto, o presente trabalho possibilitou reduzir a lacuna existente com relação à eficiência de remoção do agrotóxico carbendazim em diversas etapas do ciclo completo utilizado nas ETAs brasileiras, já que este é um dos ingredientes ativos mais utilizados no país e pode estar presente em mananciais de abastecimento de água em concentrações acima do VMP estabelecido pela Portaria nº2914/2011.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Indica-se a necessidade de se avaliar o efeito residual da etapa de validação, utilizando um padrão em menor concentração. Além disso, é necessário um estudo mais detalhado a respeito do efeito matriz causado na etapa de ionização por interferentes presentes nas águas de estudo, para que este possa ser computado nas concentrações iniciais e finais de carbendazim obtidas nas etapas do trabalho.
- Recomenda-se testar a hipótese de recobrimento do hidróxido de alumínio e do CAP pelo excesso de partículas suspensas presentes na água de alta turbidez.
- Destaca-se a necessidade de avaliar a mineralização do carbendazim por meio da análise do carbono orgânico total e de se concluir o estudo sobre a formação dos subprodutos de cloração do agrotóxico, obtendo-se assim as estruturas moleculares destes compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDESSALEM, A. K. *et al.* Treatment of a mixture of three pesticides by photo and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 450-455, jan. 2010.
- AGUILAR, J. A. P. *et al.* Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 607-608, p.752-760, dez. 2017.
- ANVISA, Agência de Vigilância Sanitária. **Resolução RE n 899, de 29 de maio de 2003**, p. 1-15, 2003.
- ANVISA, Agência de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n.º 27, de 17 de maio de 2012**, p.1-14, 2012.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/c24.pdf/a019eb91-b52d-492d-8140-ae82f54d5698>>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, Water Environmental Federation, 2005.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p.187-204, set. 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216**: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992. 18 p.
- AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de Pesticidas na Água e Sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p.651-671, 20 set. 2016.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BARBOSA, A. M. C.; SOLANO, M. L. M.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Drinking Water – The Brazilian Monitoring Program. **Frontiers in Public Health**, v. 3, p.1-10, 4 nov. 2015.
- BARROS, A. L. C. **Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura para a análise de agrotóxicos via UHPLC-ESI-MS/MS em águas superficiais em Ouro Branco/MG**. 2014. 133 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- BASTOS, R. K. X.; BEVILACQUA, P. D.; MIERZWA, J. C. Análise de risco aplicada ao abastecimento de água para consumo humano. In: PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009, p. 327-360.
- BERGAMASCO, A. M. D. *et al.* Bioluminescent yeast estrogen assay (BLYES) as a sensitive tool to monitor surface and drinking water for estrogenicity. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 11, p.3288-3293, 2011.

BOJANOWSKA-CZAJKA, A. *et al.* Radiolytic Removal of Selected Pesticides From Waters and Waste Using Ionizing Radiation. **Separation Science And Technology**, v. 45, n. 11, p.1651-1657, 9 jul. 2010.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção.** 2012. 111 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Meio Ambiente) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BOUDINA, *et al.* Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 649-655, fev. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.*

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.*

CARBO, L. *et al.* Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, **Brazil. J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 6, p. 1111-1117, 2008.

CCANCCAPAA, A. *et al.* Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 540, p.200-210, jan. 2016.

CCANCCAPAB, A. *et al.* Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p.414-424, abr. 2016.

COSTA, E. P. **Degradação de carbendazim em água por foto-fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR.** 2017. 104 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Meio Ambiente) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

DANTAS, A. D. B. *et al.* Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 373-380, jul. 2009.

DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; SHAHEEN, S. Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 3, p. 25-34, set. 2013.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e de resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos-SP: RiMa, 2002. 236 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005, 792 p. 2 v.

DEMPSEY, B. A.; O'MELIA, C. R. Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation. **Critical Reviews In Environmental Control**, v. 14, n. 4, p. 311-331, set. 1984.

FALEIROS, R. J. R. **Uso de carvão ativado pulverizado para a remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água superficial**. 2008. 121 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologia, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p.69-78, mar. 2009.

FLOSS, V. M. **Determinação multirresíduo de agrotóxicos em água empregando microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e GC-MS/MS**. 2015. 99 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

FREITAS, J. R. L. *et al.* Characterisation of captopril photolysis and photocatalysis by-products in water by direct infusion, electrospray ionisation, high-resolution mass spectrometry and the assessment of their toxicities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 97, n. 1, p.42-55, jan. 2017.

GASPAR, S. M. F. S. *et al.* Avaliação de risco de pesticidas aplicados no município de Arari, Maranhão, Brasil: base para Programa de Controle Ambiental do Rio Mearim. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, p. 43-54, jan./dez. 2005.

GHAUCH, A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 43, n. 8, p.1109-1117, jun. 2001.

GIRY, G.; AYELE, J.; GAUTHIER, C. Removal of carbendazim from fruit conditioning waters by adsorption on different materials. **Environmental Technology**, v. 22, n. 7, p. 803-811, jul. 2001.

GOMES, R. P. **Métodos de extração com partição a baixa temperatura para a determinação de marcadores biológicos de exposição ao benzeno, em urina, por UHPLC-MS/MS**. 2016. 176 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

GONZALEZ-REY, M. *et al.* Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1-2, p.384-400, jul. 2015.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. 2012. 133 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

HOLVOET, K. M.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**, v. 209, n. 1, p. 53-64, nov. 2007.

HOUBRAKEN, M. *et al.* Multi-residue determination and ecological risk assessment of pesticides in the lakes of Rwanda. **Science of the Total Environment**, v. 576, p.888-894, jan. 2017.

HUNG, D. Q.; WOHLERS, J.; THIEMAN, W. The mineralisation of methamidophos using ionised AN air water treatment pilot system and ultraviolet irradiation. **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 2959–2966, jul. 2002.

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. 85 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=1&i=P&e=l&c=774>>. Acesso em: 01 jul. 2016.

IMA. Instituto Mineiro de Agropecuária. Disponível em: <<http://www.ima.mg.gov.br/agrotoxicos>>. Acesso em: 01 jul. 2016.

INCHEM. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v073pr04.htm>>. Acesso em: 30 abr. 2017.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **DOQ-CGCRE-008**: Orientações sobre validação de métodos analíticos. p. 31, 2016.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>>. Acesso em: 15 dez. 2016.

JARDIM, W. F. *et al.* An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation And Purification Technology**, v. 84, p.3-8, jan. 2012.

KEGEL, F. S.; RIETMAN, B. M.; VERLIEFDE, A. R. D. Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 10, p. 2603-2610, jan. 2010.

KONG, L. *et al.* Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. **Chemosphere**, v. 165, p.221-230, dez. 2016.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. 444 p.

LIMA, D. R. S. *et al.* Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p.783-788, 2014.

LÓPEZ-DOVAL, J. C. *et al.* Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 575, p.1307-1324, jan. 2017.

MAKIHATA, N.; KAWAMOTO, T.; TERANISHI, K. Simultaneous analysis of carbamate pesticides in tap and raw water by LC/ESI/MS. **Analytical Sciences**, v. 19, n. 4, p.543-549, 2003.

MARQUES, P. R. B. O. *et al.* Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da Barragem de Boa Esperança (PI/MA Brasil): avaliação preliminar. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 13-30, jan./dez. 2002.

MARQUES, P. R. B. O. *et al.* Avaliação preliminar do risco de contaminação ambiental por pesticidas aplicados na área da Represa de Boa Esperança. **Cad. Pesq.**, v. 14, n. 2, p. 9-23, jul./dez. 2003.

MASIÁ, A. *et al.* Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. **Science of the Total Environment**, v. 503-504, p.58-68, jan. 2015.

MAZELLIER, P. *et al.* Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 12, p.1784-1790, 29 out. 2002.

MAZELLIER, P. *et al.* Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling. **Environ. Chem. Lett.**, v. 1, n. 1, p. 68-72, mar. 2003.

MCKINLAY, R. *et al.* Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. **Environment International**, v. 34, n. 2, p.168-183, fev. 2008.

MILES, C. J. Degradation of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in chlorinated water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, n. 10, p. 1774-1779, out. 1991.

MILHOME, M. A. L. *et al.* 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, n. 3, p. 363-372, jul./set. 2009.

MINELGAITE, G. *et al.* Photodegradation of three stormwater biocides. **Urban Water Journal**, v. 14, n. 1, p.53-60, set. 2015.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 01 jul. 2016.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668-6677, 30 jun. 2014.

MORINAGA, H. *et al.* A Benzimidazole Fungicide, Benomyl, and Its Metabolite, Carbendazim, Induce Aromatase Activity in a Human Ovarian Granulose-Like Tumor Cell Line (KGN). **Endocrinology**, v. 145, n. 4, p.1860-1869, abr. 2004.

MUHAMAD, S. G.; SHAREEF, K. M.; SMAIL, H. A. Thermal adsorption and catalytic photodegradation studies of carbendazim fungicide in natural soil and water. **International Journal Of Chemistry**, v. 3, n. 2, p.218-226, 13 jun. 2011.

NIKA, M. *et al.* Chlorination of benzothiazoles and benzotriazoles and transformation products identification by LC-HR-MS/MS. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 323, p.400-413, fev. 2017.

NRC. National Research Council. **Drinking Water and Health**. Washington, DC: The National Academies Press, 1980. 393 p. 2 v.

OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. 2011. 89 f. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

ORMAD, M. P. *et al.* Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosfere**, v. 71, n. 1, p. 97-106, mar. 2008.

PANADÉS, R.; IBARZ, A.; ESPLUGAS, S. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. **Water Research**, v. 34, n. 11, p.2951-2954, 1 ago. 2000.

PARK, J. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino) carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 480-485, out. 2009.

PASCHOALATO, C. F. P. R. *et al.* Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**, n. 179, p. 34-41, jan. 2009.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 233 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PEREIRA, R. O. **Formação de subprodutos do Estrona e 17 β -Estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água**. 2011. 192 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PHAM, T.; NGUYEN, V.; VAN DER BRUGGEN, B. Pilot-scale evaluation of GAC adsorption using low-cost, high-performance materials for removal of pesticides and organic matter in drinking water production. **Journal of Environmental Engineering**, v. 139, n. 7, p. 958-965, jul. 2013.

PIMENTA, G. G. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo oxidativo avançado**. 2013. 132 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

PORTAL DA SAÚDE. Ministério da Saúde. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/o-ministerio/principal/leia-mais-o-ministerio/771-secretaria-svs/vigilancia-de-a-a-z/vigilancia-da-qualidade-da-agua-vigiagua/11-vigilancia-da-qualidade-da-agua-vigiagua/12560-sisagua>>. Acesso em: 01 mai. 2017.

PRETE, M. C.; OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebuthiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p.93-102, fev. 2017.

QUARESMA, A. V. **Monitoramento de microcontaminantes orgânicos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa e elementos inorgânicos por fluorescência de raios – X por reflexão total nas águas da bacia do Rio Doce**. 2014. 188 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

RADOVIĆ, T. *et al.* Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p.1-17, nov. 2014.

RAJESWARI, R.; KANMANI, S. TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. **Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.**, v. 6, n. 2, p. 61-66, 2009.

RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 19, n. 1-3, p.301-306, jul. 2010.

RAMA, E. M. *et al.* Reproductive and possible hormonal effects of carbendazim. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, n. 3, p.476-486, ago. 2014.

RIBEIRO, M. L. **Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas**. 2002. 125 f. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do Rio São Lourenço - MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284-290, jan. 2013.

RICHARDSON, S. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p.666-684, nov. 2003.

ROGERS, H. R. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. **Science of the Total Environment**, v. 185, p. 3-26, 1996.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular**. 2008. 109 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 269-276, set. 2008.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1809-1818, mar. 2010.

SANCHES, S. *et al.* Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 115, n. 30, p.73-82, ago. 2013.

SENS, M. L. *et al.* Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009, p. 196-250.

SOARES, A. F. S. **Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu - MG**. 2011. 300 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Meio Ambiente) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SOLANO, M. L. M. **Abordagem metodológica para avaliação do potencial desregulador endócrino de água de beber - estudo com amostras reais.** 2014. 63 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Patologia) - Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2014.

SOUZA, V. **Avaliação da contaminação de águas por resíduos de pesticidas em área de cultura de algodão: região de Primavera do Leste – MT.** 2006. 124 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

SOUZA, B. P. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro.** 2014. 97 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

STIPANIČEV, D. *et al.* Broad spectrum screening of 463 organic contaminants in rivers in Macedonia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p.48-59, jan. 2017.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **TECNO-LÓGICA**, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011.

TODESCHINI, B. H. **Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água No Rio Grande do Sul.** 2013. 122 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Perícia Criminal Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos.** 2014. 109 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p.117-127, mai. 2005.

WANG, Y. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes with selected properties for dynamic filtration of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 92, p. 104-112, jan. 2016.

ZAMORA, O. *et al.* Determination of benzimidazole fungicides in water samples by on-line MISPE–HPLC. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 6-7, p. 1745-1753, fev. 2009.

ZINI, L. B. **Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no RS: avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS.** 2016. 133 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G. & SAMARAS, P. Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 1507-1519, 2008.

APÊNDICE A – Ensaios de otimização da etapa de clarificação.

Tabela 24 – Ensaios de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com sulfato de alumínio.

Alta Turbidez - Sulfato de Alumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	170	7,08	35	13,7; 14,0
2	163	7,11	40	9,14; 9,20
3	160	7,13	45	5,87; 7,16
4	163	7,08	50	4,71; 4,99
5	159	7,10	55	11,8; 8,83
6	163	7,09	60	9,44; 10,2
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	189	7,30	5	160; 152
2	199	7,31	10	158; 150
3	174	7,27	15	136; 141
4	184	7,19	20	124; 128
5	190	7,06	25	18,3; 18,1
6	184	7,09	30	17,5; 19,3
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	238	7,08	45	18,1; 17,0
2	220	7,14	45	17,1; 17,0
3	212	7,20	45	8,63; 7,17
4	220	7,09	50	6,14; 11,8
5	208	7,13	50	5,20; 5,89
6	208	7,24	50	10,6; 5,18
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	207	7,21	35	21,6; 17,9
2	209	7,14	35	19,2; 19,6
3	201	7,05	40	32,0; 29,1
4	206	7,11	40	38,7; 34,3
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	180	7,10	35	25,2; 24,9
2	173	7,03	40	10,7; 9,52
3	169	7,09	45	19,6; 20,1
4	168	7,09	50	16,1; 16,6
5	167	7,17	55	11,1; 11,3
6	182	7,29	60	15,5; 15,4

Tabela 22 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com sulfato de alumínio (Continuação).

Alta Turbidez - Sulfato de Alumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	196	6,83	40	17,9; 16,4
2	193	7,07	40	14,3; 13,7
3	199	6,95	40	23,1; 21,3
4	182	7,19	40	18,9; 18,1
5	191	7,36	40	24,9; 23,9
6	176	7,31	40	21,2; 19,9
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	197	6,80	35	24,0; 23,1
2	192	7,04	35	10,2; 11,1
3	190	7,15	35	26,2; 25,8
4	194	7,00	35	21,8; 19,1
5	202	7,14	35	14,2; 12,1
6	194	7,70	35	24,1; 23,0
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	207	6,88	50	11,7; 11,8
2	208	7,08	50	11,6; 11,4
3	203	6,98	50	14,8; 17,4
4	195	7,22	50	18,1; 16,6
5	202	7,13	50	17,9; 18,4
6	207	7,26	50	15,6; 22,2
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	204	6,90	45	18,4; 17,7
2	207	6,99	45	11,4; 11,2
3	219	7,18	45	10,8; 10,4
4	194	7,20	45	22,4; 21,1
5	199	7,07	45	40,0; 39,8
6	194	7,07	45	18,1; 17,2

Tabela 25 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com cloreto de polialumínio.

Alta Turbidez - Cloreto de Polialumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	185	7,64	35	17,4
2	184	7,94	40	10,4
3	187	>8,10	45	8,93
4	178	7,74	50	7,60
5	182	7,71	55	10,0
6	178	7,92	60	9,15
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	172	>8,40	10	26,7; 24,5
2	183	>8,15	15	23,0; 21,9
3	181	7,61	20	11,5; 11,3
4	183	7,72	25	7,77; 7,40
5	179	7,91	30	6,43; 5,40
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	211	>8,56	35	23,8; 27,3
2	207	>8,30	40	16,2; 24,3
3	210	8,01	45	8,86; 13,8
4	203	8,04	50	6,91; 5,46
5	214	7,99	55	2,92; 5,13
6	215	7,98	60	2,71; 5,95
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1		>8,13	15	10,3; 11,5
2		8,03	20	15,7; 13,4
3		8,04	25	9,84; 8,87
4	210	8,06	30	6,35; 5,81
5		7,97	35	2,93; 2,86
6		8,06	40	4,08; 3,68
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	230	8,11	35	4,67; 5,85
2	228	8,04	35	4,52; 5,93
3	224	7,97	35	3,34; 4,14
4	217	7,95	35	5,93; 5,84

Tabela 26 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de alta turbidez com cloreto de férrico.

Alta Turbidez - Cloreto Férrico				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	188	6,46	35	6,61; 5,58
2	182	6,46	40	14,1; 9,78
3	170	6,30	45	7,06; 7,54
4	192	6,33	50	3,94; 2,76
5	186	6,34	55	3,75; 4,52
6	175	6,40	60	1,33; 1,62
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	255	6,58	25	10,0; 9,14
2	229	6,60	30	6,45; 6,51
3	240	6,63	35	12,7; 12,6
4	240	6,57	40	7,89; 8,23
5	230	>6,8	45	8,75; 8,02
6	252	6,65	50	3,47; 4,54
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	196	6,30	20	15,7; 11,6
2	207	6,18	25	6,64; 5,20
3	206	6,33	30	3,33; 3,46
4	208	6,20	35	2,79; 2,73
5	187	6,32	40	2,49; 2,34
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	221	6,19	30	6,64; 5,94
2	195	6,47	30	4,46; 4,08
3	206	6,71	30	4,48; 4,77
4	204	6,17	35	4,96; 5,42
5	190	6,70	35	6,29; 5,57
6	191	6,30	35	5,68; 5,24
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	214	6,21	30	4,98; 5,06
2	198	6,32	30	3,51; 2,88
3	209	6,42	30	4,08; 4,00
4	194	6,60	30	3,44; 2,52
5	210	6,72	30	3,23; 2,73
6	197	6,93	30	3,83; 4,52

Tabela 27 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com sulfato de alumínio.

Baixa Turbidez - Sulfato de Alumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	19,4	7,07	40	15,0; 6,89
2	17,9	7,26	45	6,90; 5,37
3	13,6	7,75	50	7,44; 4,83
4	12,8	7,20	55	10,5; 7,60
5	15,7	7,23	60	12,9; 8,68
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	14,7	>8,00	35	10,7; 11,5
2	15,4	7,20	40	7,53; 7,86
3	14,9	7,55	45	6,89; 6,63
4	14,3	7,17	50	8,71; 8,90
5	16,9	7,19	55	9,57; 7,68
6	17,1	7,15	60	5,61; 8,05
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	12,6	7,21	35	8,45; 8,52
2	12,7	7,31	40	9,20; 9,78
3	13,5	7,34	45	5,49; 6,90
4	13,3	7,34	50	8,15; 8,10
5	10,7	7,30	55	3,59; 5,41
6	10,1	7,40	60	9,52; 5,23
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	15,6	7,23	35	14,5; 12,7
2	14,3	7,18	40	10,3; 11,6
3	23,7	7,25	45	5,64; 5,58
4	15,4	7,43	50	4,46; 4,17
5	18,4	7,31	55	7,90; 6,58
6	17,2	7,54	60	7,02; 8,32
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	21,4	6,92	45	7,60; 7,37
2	17,5	7,16	45	6,04; 6,05
3	17,8	7,50	45	6,22; 5,43
4	18,2	7,28	45	8,32; 5,53
5	23,5	7,47	45	3,27; 3,63
6	22,1	7,53	45	6,98; 7,75

Tabela 25 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com sulfato de alumínio (Continuação).

Baixa Turbidez - Sulfato de Alumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	21,0	7,40	45	15,3; 14,5
2	21,1	7,00	45	9,45; 10,9
3	18,9	7,36	45	5,72; 8,66
4	16,2	7,05	45	10,6; 10,1
5	19,2	7,12	45	11,7; 12,6
6	20,5	7,29	45	8,04; 8,43
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	21,7	7,15	60	10,0; 8,08
2	19,4	7,50	60	7,15; 7,30
3	24,3	7,00	60	11,8; 12,8
4	22,3	7,40	60	5,63; 6,92
5	21,4	7,20	60	12,6; 12,9
6	20,7	7,35	60	12,5; 13,0
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	26,5	7,41	50	10,4; 8,22
2	21,7	7,14	50	11,2; 11,1
3	22,7	7,58	50	5,88; 7,08
4	24,9	7,22	50	9,06; 10,8
5	26,6	>8,00	50	5,25; 7,87
6	20,1	7,10	50	15,0; 16,6
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	21,2	7,45	55	7,92; 7,96
2	17,4	7,40	55	4,40; 4,56
3	25,4	7,21	55	10,1; 12,6
4	22,3	7,38	55	2,88; 5,08
5	27,6	7,71	55	6,37; 6,86
6	19,3	7,22	55	8,67; 9,99
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	25,3	7,55	45	8,73; 8,84
2	24,5	7,88	45	6,96; 5,19
3	25,2	7,68	45	4,91; 4,80
4	22,2	7,48	45	6,97; 6,76
5	34,0	>8,00	45	2,56; 3,63
6	31,6	7,88	45	5,27; 6,25

Tabela 25 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com sulfato de alumínio (Continuação).

Baixa Turbidez - Sulfato de Alumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	22,2	8,00	45	3,84; 4,46
2	16,3	8,72	45	2,68; 2,25
3	20,0	8,18	45	5,49; 7,96
4	20,6	8,86	45	4,99; 8,62
5	23,0	7,86	45	8,77; 12,6
6	21,5	7,60	45	7,19; 17,5
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	27,0	8,14	45	4,43; 3,96
2	30,2	7,90	45	6,69; 6,93
3	36,4	7,79	45	4,50; 3,61
4	37,1	8,29	45	2,53; 2,55
5	36,0	8,58	45	4,83; 4,97
6	34,8	8,11	45	3,97; 4,18

Tabela 28 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com cloreto de polialumínio.

Baixa Turbidez - Cloreto de Polialumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	22,9	9,25	15	9,83; 10,3
2	30,5	7,56	20	6,50; 8,22
3	26,1	7,84	25	5,97; 10,7
4	27,4	7,86	30	8,13; 7,83
5	33,4	8,25	35	4,77; 8,17
6	31,7	7,46	40	8,11; 8,59
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	32,7	8,11	35	11,9; 11,6
2	31,1	7,80	40	23,1; 23,0
3	33,4	8,34	45	6,05; 6,81
4	26,3	8,06	50	8,07; 7,71
5	27,1	7,90	55	10,8; 13,1
6	31,0	8,74	60	7,14; 7,13
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	20,4	8,56	40	9,82; 10,1
2	23,2	8,00	45	8,19; 7,04
3	23,5	8,17	45	14,3; 15,2
4	25,9	8,12	50	7,74; 8,10
5	21,9	8,37	55	7,66; 7,88
6	25,8	8,63	60	7,04; 8,62

Tabela 26 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com cloreto de polialumínio (Continuação).

Baixa Turbidez - Cloreto de Polialumínio				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	27,0	8,16	15	5,91; 5,18
2	27,2	8,51	20	5,10; 4,87
3	29,6	8,04	25	9,89; 9,28
4	25,0	8,42	30	5,00; 4,53
5	26,5	8,60	35	4,73; 6,49
6	26,2	8,32	40	7,86; 7,02
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	24,5	7,90	15	10,7; 9,86
2	29,7	8,60	20	13,2; 13,2
3	24,1	8,21	25	6,50; 7,96
4	26,5	8,70	30	6,51; 5,57
5	25,9	8,30	35	7,22; 7,64
6	24,0	9,00	40	7,78; 8,22
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	30,4	8,25	15	10,2; 11,2
2	32,6	8,20	20	4,46; 4,82
3	35,7	8,19	25	3,32; 3,96
4	28,1	8,40	30	7,37; 5,32
5	32,0	8,19	35	8,41; 9,29
6	39,2	8,23	40	23,9; 20,0
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	17,5	8,28	20	4,99; 6,31
2	19,6	8,35	25	5,96; 5,88
3	21,5	8,20	30	6,99; 6,55
4	22,2	8,42	35	6,32; 6,15
5	21,9	8,29	40	8,25; 9,25
6	21,0	8,28	45	10,5; 10,7
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	24,4	7,85	25	6,64; 6,82
2	29,0	8,05	25	5,07; 5,62
3	30,5	8,10	25	5,66; 4,81
4	28,8	8,45	25	4,68; 5,10
5	22,8	8,54	25	6,88; 6,25
6	29,5	7,91	25	6,46; 5,68

Tabela 29 – Ensaio de otimização da clarificação (Etapa 1) em águas de baixa turbidez com cloreto férrico.

Baixa Turbidez - Cloreto Férrico				
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	15,4	6,83	15	2,50; 2,73
2	16,0	6,77	20	2,87; 2,52
3	15,9	6,72	25	1,47; 1,37
4	16,1	6,69	30	3,81; 4,87
5	19,6	6,68	35	2,52; 2,55
6	15,4	>7,33	40	5,08; 5,77
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	25,1	6,77	15	2,32; 2,60
2	25,4	6,71	20	1,48; 1,28
3	25,7	6,67	25	2,82; 3,17
4	25,4	6,74	30	3,04; 3,45
5	26,0	6,73	35	2,57; 4,69
6	25,9	6,70	40	3,45; 4,09
Jarro	Turbidez inicial (NTU)	pH	Dose (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	25,6	6,83	20	2,23; 2,25
2	24,1	6,83	20	4,83; 4,86
3	28,3	6,69	20	1,51; 1,87
4	25,0	6,77	25	4,23; 5,18
5	25,3	6,67	25	5,76; 7,02
6	24,9	6,70	25	3,56; 4,31