

Remoção dos agrotóxicos incluídos na portaria 2914/2011 em ETAs.

- **Data de entrada:**
04/08/2015
- **Data de aprovação:**
17/05/2017

Removal of pesticides included in decree 2914/2011 in DWPs.

Andressa Rezende Pereira/Renata de Oliveira Pereira/ Sue Ellen Costa Bottrel

DOI: 10.4322/dae.2018.005

Resumo

De acordo com as modificações verificadas entre a Portaria 518/2004 e a 2914/2011, escolheram-se onze agrotóxicos que foram acrescentados a esta para a realização de uma revisão bibliográfica sobre a remoção dos mesmos nos processos de tratamento de água. Verificou-se que as etapas do tratamento de ciclo completo não ofereceram elevadas remoções, com exceção de um composto. Para tecnologias como a radiação UV, ozonização e POAs, muitos estudos chegaram próximos a 100,0% de remoção, porém alguns tratamentos utilizam tempos de contato inviáveis. Os processos de adsorção mostraram-se eficientes quando aliados a outras tecnologias, e poucos estudos foram encontrados sobre nanofiltração. Verificou-se a necessidade de estudos sobre a formação de produtos tóxicos e com relação à remoção de alguns compostos nas diferentes etapas de tratamento de uma ETA.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Remoção. Tecnologias de tratamento.

Abstract

According to changes verified between decrees 518/2004 and 2914/2011, eleven pesticides added to this were chosen for a literature review about its removal in water treatment process. It was verified that the steps of full cycle treatment did not show high removal, except for one compound. Using technologies such as UV radiation, oxidation with ozone, and AOPs, several studies reached close to 100% removal rates; however, unachievable contact time was needed. Adsorption processes were efficient when associated with other technologies, and few studies were found about nanofiltration. It was observed the need for more studies about the formation of toxic products, and related to removal of some compounds in different steps of a DWP.

Keywords: Pesticides. Removal. Treatment technologies.

Andressa Rezende Pereira – Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Renata de Oliveira Pereira – Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFJF.

Sue Ellen Costa Bottrel – Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFJF.

***Endereço para correspondência:** Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental, s/ nº, Campus Morro do Cruzeiro, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG. CEP 35400-000.

1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas por defensivos agrícolas é um problema de âmbito mundial. O uso dessas substâncias constitui um risco tanto para a qualidade da água como para a saúde humana. Dessa forma, o tratamento de águas de abastecimento deve garantir a remoção desses compostos ou reduzir suas concentrações a níveis abaixo do estabelecido pela legislação para garantir que não haja riscos à saúde da população (OLIVEIRA, 2011; ORMAD et al., 2008).

Nas estações de tratamento de água (ETAs) que utilizam as etapas de ciclo completo (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção), apenas parte das substâncias presentes é removida, sendo necessária a inclusão de processos alternativos mais eficientes (SANCHES et al., 2013; PHAM et al., 2013; GORZA, 2012; FALEIROS, 2008; SOARES, 2011). A etapa de desinfecção é a que alcança maiores valores de remoção; porém, quando se utilizam os compostos à base de cloro ou ozônio, pode ocorrer a formação de subprodutos (ORMAD et al., 2008). A radiação ultravioleta (UV) e os processos oxidativos avançados (POAs) oferecem boas remoções, porém muitas vezes o tempo de exposição necessário para alcançar resultados satisfatórios é muito alto, tornando inviável a utilização destes no tratamento da água (PIMENTA, 2013; HUNG et al., 2002; SANCHES et al., 2010; SANCHES et al., 2013; DERBALAH et al., 2013; ABDESSALEM et al., 2010; OLIVEIRA, 2011). A nanofiltração por membranas também é um processo que vem sendo estudado na remoção de agrotóxicos, devido ao baixo tempo de detenção hidráulica e ausência de produtos químicos, porém apresenta custos mais elevados (RIBEIRO, 2002). O uso de algumas dessas tecnologias pode não ser viável, fazendo-se necessário o uso de processos de menor custo e de alto desempenho, como por exemplo, a adsorção por carvão ativado (PHAM et al., 2013; BOTTREL, 2012; GORZA, 2012).

Com relação à presença de agrotóxicos nas águas de consumo humano, o grande desafio do tratamento de água é o projeto de unidades capazes de remover diversos microcontaminantes com características químicas distintas sem que ocorra a formação de outros compostos nocivos à saúde humana (PASCHOALATO et al., 2009).

Nesse conceito, a portaria que estabelece a qualidade da água a ser distribuída à população sofre constantes alterações a fim de garantir o abastecimento de água com qualidade. O desenvolvimento de tecnologias de tratamento da água, o uso de substâncias químicas que podem causar danos à saúde da população e a poluição dos mananciais de abastecimento justificam tais atualizações. Assim sendo, entrou em vigor a Portaria nº2914/2011, que tem como objetivo excluir e complementar algumas substâncias químicas da antiga Portaria nº 518/2004.

A antiga Portaria nº 518 definia, para substâncias químicas, o padrão de potabilidade para 13 compostos inorgânicos, 12 compostos orgânicos e 22 agrotóxicos. A Portaria em vigor estabelece padrões para 15 compostos inorgânicos, 15 compostos orgânicos e 27 agrotóxicos (BRASIL, 2004; BRASIL, 2011). Dessa forma, comparando-se as duas portarias, foram alterados 11 agrotóxicos. Os compostos que se mantiveram já são monitorados; conseqüentemente, conhece-se o potencial de remoção em ETAs. Contudo, os compostos que foram alterados necessitam de uma ampla revisão, inclusive para gerar subsídios para a próxima revisão da portaria de qualidade da água para consumo humano, que deve ocorrer a cada 5 anos (BRASIL, 2011).

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo sobre as remoções dos onze compostos adicionados à Portaria nº2914/2011 – aldicarbe, carbendazim, carbofurano, clorpirifós, diuron, mancozebe, metamidofós, parationa metílica, profenofós, tebuconazol e terbufós – nos diferen-

tes processos utilizados no tratamento de água. Além disso, objetiva-se verificar se há formação de subprodutos durante os diferentes tratamentos, identificar quais compostos possuem maior potencial de remoção nas ETAs de ciclo completo e, por fim, avaliar a necessidade de outros tratamentos para a remoção dessas substâncias.

2 TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO - ETAPAS DE CLARIFICAÇÃO

O tratamento de ciclo completo é normalmente utilizado nas ETAs, consistindo nas etapas de

coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Nessa parte do trabalho, será discutida a remoção dos compostos na etapa de clarificação, composta pelas etapas de coagulação, floculação e decantação, além da filtração. De acordo com a Tabela 1, a remoção durante essas etapas variou de 3,0 a 40,0%, com exceção para o diuron, que chegou a 74,5%. Considerando apenas a etapa de clarificação e filtração, não foram encontrados trabalhos para o aldicarbe, carbendazim, metamidofós, profenofós, tebuconazol e terbufós, constatando a necessidade de estudos.

Tabela 1: Eficiências de remoção dos agrotóxicos nas etapas de clarificação e filtração em ETAs.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Carbofurano	5,0 ^{c,d,f,1}	Policloreto de Alumínio (10-30 mg.L ⁻¹) T=1 min TF=20 min TS=1,2 h	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
Clorpirifós	17,2 ^{c,d,f,1}	Policloreto de Alumínio (10-30 mg.L ⁻¹) T=1 min TF=20 min TS=1,2 h	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	40,0 ^{c,2}	Sulfato de Alumínio (10, 20 e 40 mg.L ⁻¹)	LQ=15 ng.L ⁻¹ Ci=0,52 µg.L ⁻¹
Diuron	5,0 ^{c,d,f,3}	Sulfato de Alumínio (40 mg.L ⁻¹)	LD=0,01 µg.L ⁻¹ Ci=16,67 mg.L ⁻¹
	8,0 ^{c,4}	Sulfato férrico (50 mg.L ⁻¹)	Ci=8-10 mg.L ⁻¹
	10,0 ^{c,4}	Sulfato de Alumínio (100 mg.L ⁻¹)	Ci=8-10 mg.L ⁻¹
	20,0 ^{c,4}	Sulfato férrico (100 mg.L ⁻¹)	Ci=8-10 mg.L ⁻¹
	23,8 ^{c,d,f,5}	Sulfato de Alumínio (50 mg.L ⁻¹) T=10s TF=20 min	LD=<0,001 µg.L ⁻¹ Ci=16,67 mg.L ⁻¹
	30,0 ^{c,2}	Sulfato de Alumínio (10, 20 e 40 mg.L ⁻¹)	LQ=30 ng.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹
	74,5 ^{c,d,f,5}	Sulfato de Alumínio (40 mg.L ⁻¹) T=10s TF=20 min	LD=<0,001 µg.L ⁻¹ Ci=16,67 mg.L ⁻¹
ETU	3,0 ^{c,d,f,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=25 mg.L ⁻¹
	4,0 ^{c,d,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=50 mg.L ⁻¹
	8,0 ^{c,d,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
	8,0 ^{c,d,f,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=50 mg.L ⁻¹
	10,0 ^{c,d,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=25 mg.L ⁻¹
	11,0 ^{c,d,f,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
	15,0 ^{c,d,f,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=2 mg.L ⁻¹
	18,0 ^{c,d,6}	Sulfato de Alumínio (1%) T=5 s TS=4 min	Ci=2 mg.L ⁻¹
Parationa Metílica	20,0 ^{c,2}	Sulfato de Alumínio (10, 20 e 40 mg.L ⁻¹)	LQ=30 ng.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹

Fontes: PHAM et al. (2013)¹; ORMAD et al. (2008)²; PASCHOALATO et al. (2009)³; EL-DIB & ALI (1977)⁴; FALEIROS (2008)⁵; SOARES (2011)⁶.

^aT=tempo de coagulação, TS=tempo de sedimentação, TF=tempo de filtração; ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD=limite de detecção, LQ=limite de quantificação; ^cCoagulação; ^dDecantação; ^fFiltração.

Em um único trabalho, estudou-se a remoção do carbofurano nas etapas de clarificação e filtração, utilizando o policloreto de alumínio, sendo a remoção alcançada de apenas 5,0%, mostrando a ineficiência de remoção deste composto (PHAM et al., 2013).

Para o clorpirifós, utilizando o coagulante sulfato de alumínio, chegou-se à remoção de 40,0% na etapa de coagulação (ORMAD et al., 2008; PHAM et al., 2013). No estudo de Gorza (2012) houve a associação da pré-oxidação com as etapas de clarificação também utilizando sulfato de alumínio como coagulante, e observou-se uma remoção de 80,0%, demonstrando a limitação da etapa de clarificação na remoção do clorpirifós.

Nos estudos de remoção do diuron, as eficiências variaram entre 5,0 e 74,5%. Na utilização da coagulação com sulfato de alumínio ou sulfato férrico, a maior remoção foi de 30,0%, sendo que resultados distintos foram obtidos em estudos que utilizaram os agrotóxicos em concentrações mais elevadas, condição na qual se observou uma tendência de redução na eficiência. No caso da utilização das etapas de coagulação com sulfato de alumínio, decantação e filtração associadas, alcançou-se a remoção de 74,5% (EL-DIB & ALI, 1977; ORMAD et al., 2008; FALEIROS, 2008; PASCHOALATO et al., 2009).

O mancozebe apresenta tempo de meia vida de 0,1 dia no solo e solubilidade na água de 6,2 mg.L⁻¹ a 20°C, e é rapidamente transformado em produtos como a etilenotiouréia (ETU) (IUPAC, 2015). Assim, neste estudo, optou-se por verificar a remoção do mancozebe por meio do seu principal subproduto, a ETU, que apresenta maior solubilidade em água e maior potencial carcinogênico que seu ingrediente ativo (XU, 2000; SOARES, 2011). Soares (2011) verificou que o aumento da concentração inicial da ETU na água diminuiu a eficiência de remoção do contaminante nos processos convencionais de tratamento de água e a maior remoção

obtida nesse estudo, durante as etapas de clarificação, foi de 18,0%.

No estudo sobre a remoção da parationa metílica em água utilizando sulfato de alumínio como coagulante, foi observada uma eficiência de 20,0% (ORMAD et al., 2008). A ausência de outras referências sobre esse composto e os demais agrotóxicos avaliados neste trabalho demonstram a carência de estudos na área.

3 TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO - ETAPA DE DESINFECÇÃO: COMPOSTOS CLORADOS

A etapa de desinfecção utilizando compostos à base de cloro se mostrou eficiente na degradação dos seguintes agrotóxicos: aldicarbe, clorpirifós, diuron, parationa metílica e terbufós, sendo que para os demais agrotóxicos não foram encontrados estudos referentes a esse tipo de tratamento. Os desinfetantes normalmente utilizados foram o hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dióxido de cloro. Os resultados dos estudos levantados e as condições de ensaios são mostrados na Tabela 2.

Para o aldicarbe, estudou-se a degradação por meio do uso de hipoclorito em concentrações de 7,4 e 740 mg.L⁻¹, e o tempo de contato não foi especificado no trabalho, que apenas destacou que o tempo de meia vida do composto foi menor do que 1 minuto. Devido à elevada dosagem do oxidante na água, as remoções chegaram a 100,0% (MILES, 1991). Considerando as recomendações da Portaria 2914/2011 e WHO (2011), a dose recomendada para a cloração deve ser de até 5 mg.L⁻¹.

Para o clorpirifós, utilizou-se o hipoclorito de sódio com dosagens de Cl₂ de 3 mg.L⁻¹ e 18mg.L⁻¹. Nas concentrações iniciais do agrotóxico de 200 µg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹ de Cl₂ chegou-se à remoção de 77,0%. Com concentração inicial de 0,52 µg.L⁻¹ do clorpirifós e 18 mg.L⁻¹ Cl₂, a remoção

foi de 100,0%. Na utilização do dióxido de cloro na dosagem de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, a remoção foi de 79,0%, sendo que o acréscimo da etapa de coagulação com sulfato de alumínio após a oxidação não levou ao aumento da remoção (GORZA, 2012; ORMAD et al., 2008). A elevação da concentração do hipoclorito de sódio, assim como a concentração inicial do micropoluinte, influenciou na remoção do clorpirifós na água.

No caso do diuron, nos estudos avaliados utilizaram-se o cloro gasoso, o hipoclorito de cálcio, o hipoclorito de sódio e o dióxido de cloro como desinfetantes. No trabalho em que se avaliou a degradação pelo cloro gasoso e o dióxido de cloro, ambos na concentração de 10 mg.L^{-1} e tempo de contato de 30 min, foi obtida uma remoção de 70,0% e 80,0%, respectivamente. Sendo assim, nas condições avaliadas, o dióxido de cloro mostrou-se mais eficiente para degradação do diuron. A investigação da remoção do contaminante na presença de hipoclorito de cálcio, com concentração de cloro ativo de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de contato de 24 h, resultou na remoção de apenas 26,0% do diuron, mesmo após o tratamento convencional. El-Dib & Ali (1977) alcançaram 100,0% de degradação do diuron, na dosagem de 18 mg.L^{-1} de cloro ativo, durante 20 minutos e $\text{pH}=8$ (EL-DIB & ALI, 1977; ROSA, 2008; ORMAD et al., 2008). Verifica-se, portanto, o uso de concentração de oxidante ou tempo de contato elevados para alcançar elevadas remoções, sendo que o dióxido de cloro mostrou-se mais eficiente na oxidação do diuron.

A remoção de parationa metílica foi verificada em dois estudos, e os resultados obtidos mostraram dados de remoção muito discrepantes. No estudo de Ormad et al. (2008), utilizou-se o hipoclorito de sódio com concentração ativa de cloro de 18 mg.L^{-1} e tempo de contato de 20 min, chegando a 100,0% de remoção. Kamel et al. (2009), utilizando a concentração de 4 mg.L^{-1} de Cl_2 do mesmo oxidante, $\text{pH}=8$ e tempo de contato demasiadamente alto, de 72 h, alcançou remoção

de apenas 8,3%, demonstrando, neste caso, que a concentração de cloro foi mais importante na remoção de parationa metílica do que um elevado tempo de contato. Contudo, devem ser realizados mais estudos para confirmar o exposto (ORMAD et al., 2008; KAMEL et al., 2009).

No trabalho envolvendo a remoção do terbufós, foi obtida uma eficiência de 100,0% de degradação com o hipoclorito de sódio na concentração de cloro ativo de 4 mg.L^{-1} , tempo de contato de 72 h e concentração inicial de $64 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Contudo, salienta-se que o limite de detecção de $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ é um valor relativamente elevado e próximo ao limite máximo permitido pela Portaria 2914/2011, de $1,2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Portanto, ao final da reação, a concentração remanescente do contaminante poderia não ser baixa. Recomenda-se a realização de novos estudos, considerando limites de detecção mais baixos para avaliar a eficiência de remoção desse composto e concentrações mais seguras do ponto de vista de saúde pública (KAMEL et al., 2009).

Verifica-se que concentrações elevadas de cloro são utilizadas nos estudos de remoção dos compostos químicos. De acordo com a Portaria 2914/2011, a concentração de cloro residual máxima na água deve ser de 5 mg.L^{-1} de Cl_2 , inviabilizando o uso de concentrações elevadas, como em alguns estudos citados na Tabela 2. Destaca-se que os estudos envolvendo clorpirifós e o terbufós, com hipoclorito de sódio na dosagem de 3 mg.L^{-1} e 4 mg.L^{-1} de Cl_2 , resultaram em uma remoção elevada de 77,0 e 100,0% respectivamente, apesar do tempo de contato elevado do terbufós de 72 h. Todavia, a parationa metílica, nas condições utilizadas no tratamento de água, mostra-se recalcitrante, com uma remoção de apenas 6,2% para uma concentração ativa de cloro de 4 mg.L^{-1} e tempo de contato de 72 h, indicando a necessidade de outros tratamentos ou oxidantes para a remoção do mesmo em ETAs. Para os outros compostos, há necessidade de mais estudos para atestar a baixa eficiência de remoção da cloração.

Tabela 2: Eficiências de remoção dos agrotóxicos utilizando compostos à base de cloro.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Aldicarbe	100,0 ⁷	Hipoclorito (7,4 e 740 mg.L ⁻¹) pH=6-9	Ci=3,8 mg.L ⁻¹
Clorpirifós	77,0 ⁸	Hipoclorito de sódio (3 mg.L ⁻¹ de Cl ₂) pH=6,8-6,9 TC=20 min	LQ=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=200 µg.L ⁻¹
	79,0 ⁸	Dióxido de Cloro (1,2 mg.L ⁻¹) pH=6,8-6,9 TC=20 min	LQ=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=200 µg.L ⁻¹
	80,0 ^{c,d,f,8}	Pré-oxidação (1,2 mg.L ⁻¹ de ClO ₂) + Sulfato de Alumínio (16-20 mg.L ⁻¹)	LQ=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=200 µg.L ⁻¹
	100,0 ²	Hipoclorito de sódio (18 mg.L ⁻¹ de Cl ₂) pH=8	LD=0,015 µg.L ⁻¹ Ci=0,520 µg.L ⁻¹
Diuron	26,0 ⁹	Hipoclorito de Cálcio (5 mg.L ⁻¹ de Cl ₂) pH=7 TC=24 h Após trat. convencional	LD<0,01 µg.L ⁻¹ Ci=660 µg.L ⁻¹
	70,0 ⁴	10 mg.L ⁻¹ de Cl ₂ pH=7 TC=30 min	Ci=8-10 mg.L ⁻¹
	80,0 ⁴	Dióxido de Cloro (10 mg.L ⁻¹) TC=30 min	Ci=8-10 mg.L ⁻¹
	100,0 ²	Hipoclorito de sódio (18 mg.L ⁻¹ de Cl ₂) pH=8	LD=0,030 µg.L ⁻¹ Ci=0,500 µg.L ⁻¹
Parationa Metilica	8,3 ¹⁰	4 mg.L ⁻¹ de Cl ₂ pH=8 TC=72 h	LD=1 µg.L ⁻¹ Ci=96 µg.L ⁻¹
	100,0 ²	Hipoclorito de sódio (18 mg.L ⁻¹ de Cl ₂) pH=8	LD=0,030 µg.L ⁻¹ Ci=0,500 µg.L ⁻¹
Terbufós	100,0 ¹⁰	4 mg.L ⁻¹ de Cl ₂ pH=8 TC=72 h	LD=1 µg.L ⁻¹ Ci=65 µg.L ⁻¹

Fontes: ORMAD et al. (2008)²; EL-DIB & ALI (1977)⁴; MILES (1991)⁷; GORZA (2012)⁸; ROSA (2008)⁹; KAMEL et al. (2009)¹⁰.

^aTC=tempo de contato; ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD=limite de detecção, LQ=limite de quantificação; ^cCoagulação; ^dDecantação; ^fFiltração.

4 OZONIZAÇÃO, RADIAÇÃO UV, PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E OUTROS

Dentre as tecnologias citadas neste item, podem-se destacar os Processos Oxidativos Avançados - POAs, nos quais ocorre a degradação de contaminantes tóxicos por meio do radical hidroxila, espécie altamente oxidante. Os principais tipos de POAs são: Fenton (Fe⁺²/H₂O₂), Foto Fenton (UV/Fe⁺²/H₂O₂), Fotólise (H₂O₂/UV), Ozonólise (O₃/UV) e Fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV) (BOTTREL, 2012; MAGALHÃES, 2008).

Junto com os POAs, a radiação UV e a ozonização são os tratamentos mais encontrados em estudos científicos para a remoção de agrotóxicos. Ao se avaliar a remoção de carbendazim, carbofurano, clorpirifós, diuron, ETU, metamidofós, parationa metilica e tebuconazol, observou-se elevada amplitude nas eficiências de remoção relatadas, variando de 4,0 a 100,0%; a maioria dos tratamentos, porém, proporcionou remoções acima de 50,0% dos compostos supramencionados, como mostram as Tabelas 3, 4 e 5. Estudos

envolvendo a remoção dos demais agrotóxicos avaliados nessa revisão não foram encontrados na literatura pesquisada.

O estudo de remoção do carbendazim por meio de determinados processos (TiO₂/O₃, radiação UV, fotocatalise heterogênea e fotólise) mostrou que esse agrotóxico é removido de forma eficiente nos processos em que se utilizam a radiação UV, a ozonização catalítica com dióxido de titânio, a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e a fotólise, chegando a valores acima de 55,0% de degradação. Vale ressaltar que a ozonização catalítica promoveu a remoção total deste agrotóxico (RAJESWARI & KANMANI, 2009; SAIEN & KHEZRANJOO, 2008; MAZELLIER et al., 2003).

Para o carbofurano, nos estudos avaliados, as eficiências de remoção variaram entre 4,0 e 100,0%, sendo que os melhores resultados foram obtidos no processo eletro Fenton (BENITEZ et al., 2002; ABDESSALEM et al., 2010; DALSSASSO & SENS, 1998).

Tabela 3: Eficiências de remoção do carbendazim e carbofurano na ozonização, radiação UV, processos oxidativos avançados e outros tratamentos.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Carbendazim	55,0 ¹¹	TiO ₂ (1 g.L ⁻¹) + O ₃ (0,48 g.h ⁻¹) pH=6 TC=60 min	Ci=40 mg.L ⁻¹
	70,0 ¹²	UV pH=6,7 TC=90 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	90,0 ¹²	UV + TiO ₂ (70 mg.L ⁻¹) pH=6,7 TC=90 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	95,0 ¹³	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =1,7 mg.L ⁻¹) TC=250 s	Ci= 190 µg.L ⁻¹
	100,0 ¹¹	TiO ₂ (1 g.L ⁻¹) + O ₃ (0,48 g.h ⁻¹) pH=6 TC=180 min	Ci=40 mg.L ⁻¹
Carbofurano	4,0 ¹⁴	Fenton (Fe ⁺² =2,8 g.L ⁻¹ /H ₂ O ₂ =17 g.L ⁻¹) TC=50 min pH=3	Ci=100 mg.L ⁻¹
	35,0 ¹⁴	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =17 mg.L ⁻¹) pH=3 TC=10 min	Ci=100 mg.L ⁻¹
	42,0 ¹⁴	Fenton (Fe ⁺² =28 g.L ⁻¹ /H ₂ O ₂ =170 g.L ⁻¹) TC=50 min pH=3	Ci=100 mg.L ⁻¹
	64,0 ¹⁵	Eletro Fenton (Fe ⁺³ =5,6 mg.L ⁻¹) TC=50 min pH=3	Ci=28 g.L ⁻¹
	84,0 ¹⁴	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =17 mg.L ⁻¹) pH=3 TC=40 min	Ci=100 mg.L ⁻¹
	91,0 ¹⁶	O ₃ (1 mg.L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (0,25 mg.mg ⁻¹ de O ₃) pH=7,15 TC=15 s	Ci=100µg.L ⁻¹
	98,0 ¹⁴	Foto Fenton (Fe ⁺² =2,8 g.L ⁻¹ /H ₂ O ₂ =17 g.L ⁻¹ /UV) TC=50 min pH=3	Ci=100 mg.L ⁻¹
	100,0 ¹⁵	Eletro Fenton (Fe ⁺³ =5,6 mg.L ⁻¹) TC=120 min pH=3	Ci=28 g.L ⁻¹
	100,0 ¹⁴	Foto Fenton (Fe ⁺² =28 g.L ⁻¹ /H ₂ O ₂ =170 g.L ⁻¹ /UV) TC=50 min pH=3	Ci=100 mg.L ⁻¹

Fontes: RAJESWARI & KANMANI (2009)¹¹; SAIEN & KHEZRANJOO (2008)¹²; MAZELLIER et al. (2003)¹³; BENITEZ et al. (2002)¹⁴; ABDESSALEM et al. (2010)¹⁵; DALSASSO & SENS (1998)¹⁶.

^aTC=tempo de contato, temp=temperatura; ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD=limite de detecção

Na avaliação do clorpirifós, verificou-se um grande número de estudos, sendo que o uso da fotólise não foi capaz de promover remoções consideráveis (25,0 a 57,0%). No entanto, quando se utilizaram os processos foto Fenton modificado (Fe⁺³/H₂O₂/UV), fotocatalise heterogênea na presença de peróxido de hidrogênio (ZnO/H₂O₂/UV) e foto Fenton heterogêneo (Fe₂O₃/H₂O₂/UV), as taxas de remoção chegaram a 100,0% (OLIVEIRA, 2011; DERBALAH et al., 2013; ORMAD et al., 2008).

O diuron não foi totalmente removido em nenhum dos processos de oxidação química avaliados, porém os estudos apresentaram eficiências de re-

moção elevadas, entre 75,0 e 95,0% (Tabela 4). O tratamento de melhor desempenho foi aquele em que se utilizou a ozonização catalítica com carvão ativado, chegando à remoção de 95,0%. No uso da radiação UV, tanto na presença quanto na ausência de H₂O₂ e a fotocatalise com TiO₂ também foi possível remover acima de 90,0% do contaminante, indicando que este é passível de ser removido via fotólise, uma vez que o uso de reagente e catalisadores não resulta em grandes incrementos no que diz respeito à taxa de remoção do diuron (SANCHES et al., 2010; SANCHES et al., 2013; ORMAD et al., 2008; GUIMARÃES et al., 2014).

Tabela 4: Eficiências de remoção do clorpirifós e diuron na ozonização, radiação UV, processos oxidativos avançados e outros tratamentos.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Clorpirifós	24,9 ¹⁷	UV pH=6,8 TC=240 min temp=30 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	35,0 ¹⁷	UV pH=6,5 TC=240 min temp=35 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	39,7 ¹⁷	UV pH=6,7 TC=240 min temp=45 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	56,0 ¹⁷	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =1 g.L ⁻¹) pH=5,7 TC=240 min temp=45 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	56,4 ¹⁷	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =1 g.L ⁻¹) pH=5,8 TC=240 min temp=30 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	57,0 ¹⁷	Fotólise (UV/H ₂ O ₂ =1 g.L ⁻¹) pH=5,7 TC=240 min temp=35 °C	Ci=100 mg.L ⁻¹
	80,0 ²	O ₃ (4,3 mg.L ⁻¹) TC=13 s	LD=0,015 µg.L ⁻¹ Ci=0,52 µg.L ⁻¹
	> 90,0 ¹⁸	Foto Fenton Heterogêneo (UV/Fe ₂ O ₃ =50 mg.L ⁻¹ /0,05% H ₂ O ₂) pH=7 TC=150 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
	> 90,0 ¹⁸	Fotocatálise Heterogênea (UV/ZnO=300 mg.L ⁻¹ /0,05% H ₂ O ₂) pH=7 TC=150 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
	> 90,0 ¹⁸	Foto Fenton (UV/Fe ³⁺ =50 mg.L ⁻¹ /0,05% de H ₂ O ₂) pH=7 TC=150 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
	95,0 ²	O ₃ (4,3 mg.L ⁻¹) + CA TC=13 s	LD=0,015 µg.L ⁻¹ Ci=0,52 µg.L ⁻¹
	99,7 ¹⁷	H ₂ O ₂ (1,5 g.L ⁻¹) pH neutro TC=480 min	Ci=100 mg.L ⁻¹
	100,0 ¹⁸	Foto Fenton Heterogêneo (UV/Fe ₂ O ₃ =50 mg.L ⁻¹ /0,05% H ₂ O ₂) pH=7 TC=320 min	Ci=5 mg.L ⁻¹
100,0 ¹⁸	Fotocatálise Heterogênea (UV/ZnO=300 mg.L ⁻¹ /0,05% H ₂ O ₂) pH=7 TC=320 min	Ci=5 mg.L ⁻¹	
100,0 ¹⁸	Foto Fenton (UV/Fe ³⁺ =50 mg.L ⁻¹ /0,05% de H ₂ O ₂) pH=7 TC=320 min	Ci=5 mg.L ⁻¹	
Diuron	75,0 ²	O ₃ (4,3 mg.L ⁻¹) TC=13 s	LD=0,030 µg.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹
	77,0 ¹⁹	Fenton de valência zero (H ₂ O ₂ =170 mg.L ⁻¹ /Fe ⁰ =2 g) pH=2 TC=10 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	78,0 ¹⁹	Fenton de valência zero (H ₂ O ₂ =170 mg.L ⁻¹ /Fe ⁰ =2 g) pH=2 TC=15 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	82,0 ¹⁹	Fenton de valência zero (H ₂ O ₂ =170 mg.L ⁻¹ /Fe ⁰ =2 g) pH=2 TC=20 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	90,0 ²⁰	UV TC=4-5 h	Ci=1 mg.L ⁻¹
	92,0 ²⁰	UV + TiO ₂ (2,5 mg.L ⁻¹) TC=4-5 h	Ci=1 mg.L ⁻¹
	94,0 ²⁰	Fotólise (40mg.L ⁻¹) TC=4-5 h	Ci=1 mg.L ⁻¹
	95,0 ²	O ₃ (4,3 mg.L ⁻¹) + CA TC=13 s	LD=0,030 µg.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹

Fontes: ORMAD et al. (2008)²; OLIVEIRA (2011)¹⁷; DERBALAH et al. (2013)¹⁸; GUIMARÃES et al. (2014)¹⁹; SANCHES et al. (2010)²⁰.

^aTC=tempo de contato, temp=temperatura, CA=carvão ativado; ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD= limite de detecção.

Tabela 5: Eficiências de remoção de agrotóxicos na ozonização, radiação UV, processos oxidativos avançados e outros tratamentos.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
ETU	80,0 ²¹	O ₃ pH=3 TC=20 min	LD=1 mg.L ⁻¹ Ci=50 mg.L ⁻¹
	100,0 ²¹	O ₃ pH=11 TC=20 min	LD=1 mg.L ⁻¹ Ci=50 mg.L ⁻¹
	100,0 ²¹	O ₃ + H ₂ O ₂ (400 mg.L ⁻¹) pH=11 TC=20 min	LD=1 mg.L ⁻¹ Ci=50 mg.L ⁻¹
Metamidofós	48,0 ²²	Fotólise (UV lâmpada de alta pressão/0% H ₂ O ₂) TC=20 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
	50,0 ²²	Ar Ionizado pH=7 TC=80 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
	94,0 ²²	Ar Ionizado pH=7 TC=240 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
	98,0 ²²	Fotólise (UV lâmpada de baixa pressão/0% H ₂ O ₂) TC=20 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
	98,0 ²²	Fotólise (UV lâmpada de baixa pressão/0,2% H ₂ O ₂) TC=20 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
	98,0 ²²	Fotólise (UV lâmpada de alta pressão/0,2% H ₂ O ₂) TC=20 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=5 mg.L ⁻¹
Parationa Metílica	99,0 ²⁴	O ₃ (2 mg.L ⁻¹) pH=11 TC=60 min	LD=0,083 µg.L ⁻¹ Ci=50 µg.L ⁻¹
	100,0 ²³	Fotocatálise (P25-Degussa) TC=120 min	Ci=50 µg.L ⁻¹
	100,0 ²⁴	O ₃ (2 mg.L ⁻¹) + UV pH=3 TC=30 min	LD=0,083 µg.L ⁻¹ Ci=50 µg.L ⁻¹
	100,0 ²⁴	UV pH=3 TC=180 min	LD=0,083 µg.L ⁻¹ Ci=50 µg.L ⁻¹
Tebuconazol	5,0 ²⁵	Radiação Natural pH=2,5-2,8 TC=60 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=500 µg.L ⁻¹
	84,0 ²⁷	Fenton de valência zero (H ₂ O ₂ = 170 mg.L ⁻¹ /Fe ⁰ =2 g) pH=2 TC=10 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	95,0 ²⁶	Fotocatálise (P25-Degussa) pH=5,5 TC=120 min	Ci=30 mg.L ⁻¹
	95,0 ²⁷	Fenton de valência zero (H ₂ O ₂ = 170 mg.L ⁻¹ /Fe ⁰ =2 g) pH=2 TC=20 min	Ci=10 mg.L ⁻¹
	100,0 ²⁵	Fenton (Fe ⁺² =11 mg.L ⁻¹ /H ₂ O ₂ = 14 mg.L ⁻¹) pH=2,5-2,8 TC=5 min	LD=0,5 µg.L ⁻¹ Ci=500 µg.L ⁻¹

Fontes: BOTTREL et al. (2015)²¹; HUNG et al. (2002)²²; SENTHILNATHAN & PHILIP (2012)²³; PIMENTA (2013)²⁴; NAVARRO et al. (2011)²⁵; PRESTES et al. (2010)²⁶; GUIMARÃES et al. (2014)²⁷.

^aTC=tempo de contato, temp=temperatura; ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD=limite de detecção.

As remoções da ETU foram investigadas no processo da ozonização em diferentes pHs e em associação ao peróxido de hidrogênio (Tabela 5). Com 20 minutos de tratamento e pH elevado (pH 11), foi possível degradar totalmente o agrotóxico. O uso de O₃ associado ao H₂O₂ também foi capaz de promover a remoção completa da ETU (BOTTREL et al., 2015).

Apenas um estudo sobre remoção de metamidofós pelos processos em avaliação foi encontrado, sendo que este agrotóxico foi submetido ao tratamento com ar ionizado e fotólise. O uso apenas da lâmpada de UV de alta pressão ofereceu baixa remoção do composto, enquanto a associação

entre as lâmpadas de alta e baixa pressão com peróxido de hidrogênio ou até mesmo a utilização apenas da lâmpada de baixa pressão apresentou remoção de 98,0%. No caso do uso isolado de ar ionizado, durante 240 minutos e em pH neutro, alcançou-se a remoção de 94,0% do composto (HUNG et al., 2002).

O composto em que foram relatadas as maiores eficiências de remoção, dentre os estudos avaliados, foi a parationa metílica (Tabela 5). A utilização da radiação UV e da fotocatálise promoveu a remoção de 100,0% do agrotóxico. Já com o uso da ozonização em pH elevado foi possível remover 99,0% do contaminante, enquanto a

associação deste com radiação UV em pH=3 apresentou eficiência de 100,0% com metade do tempo utilizado apenas na ozonização (PIMENTA, 2013; SENTHILNATHAN & PHILIP, 2012).

Os estudos sobre a remoção do tebuconazol relataram resultados com uma variação em faixa mais ampla do que os demais agrotóxicos (Tabela 5). O processo de exposição à radiação natural se mostrou muito pouco eficiente, porém a remoção na fotocatálise foi de 95,0%. Também foram obtidos excelentes resultados no estudo em que se utilizou o processo Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), com total remoção do composto (NAVARRO et al., 2011; PRESTES et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2014).

Para um processo ser aplicável em ETAs, a principal variável a se considerar é o tempo de detenção hidráulica. Assim sendo, considerou-se para a avaliação dos estudos que, na escolha dos melhores processos, estes não devem ultrapassar um tempo de contato superior a 30 minutos. No que diz respeito à dosagem de reagentes a serem adicionados, deve-se considerar concentrações que não comprometam a qualidade da água segundo parâmetros previstos na Portaria 2914/2011. Conforme as considerações mencionadas e considerando os resultados dos estudos apresentados, podem-se fazer as seguintes inferências em relação aos melhores processos de tratamento para os diferentes agrotóxicos alvo desse estudo: (i) para águas contaminadas com o carbendazim, o uso de fotólise no tempo de reação de 250 s foi suficiente para a remoção de 95,0% do contaminante; (ii) no caso do carbofurano, o tratamento utilizando a ozonização assistida por peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) removeu 91,0% do agrotóxico em 15 segun-

dos; (iii) os processos de ozonização e ozonólise catalítica utilizando carvão ativado, avaliados para o clorpirifós, diuron e ETU, foram capazes de promover elevadas eficiências de remoção sendo que no caso da ozonização foram alcançadas 80,0% para clorpirifós, 75,0% para diuron e 100,0% para a ETU; (iv) no processo realizado na presença de catalisador foi obtida a eficiência de 95,0% para o diuron e clorpirifós; (v) o uso da fotólise para a remoção do metamidofós durante 20 minutos se mostrou eficiente, apresentando remoções superiores a 98,0%; (vi) a parationa metílica foi removida totalmente no processo de ozonização em presença de luz UV, em 30 minutos de reação; (vii) no caso do contaminante tebuconazol, o sistema Fenton foi capaz de remover 100,0% do composto em apenas 5 minutos de reação. Desta forma, verifica-se que processos de tratamento alternativos podem ser uma opção no caso de mananciais contaminados por agrotóxicos.

5 ADSORÇÃO

O uso do processo de adsorção na remoção dos agrotóxicos aldicarbe, carbofurano, clorpirifós, diuron, ETU e parationa metílica também foi avaliado, sendo que estudos sobre os outros compostos de interesse não foram encontrados. Os tipos de carvão para adsorção comumente utilizados são o carvão ativado granular (CAG) e carvão ativado em pó (CAP). Os diferentes adsorventes avaliados para os contaminantes em estudo se mostraram eficientes, com remoções acima de 50,0% na maioria dos estudos, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Eficiências de remoção dos agrotóxicos na adsorção.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Aldicarbe	34,0 ²⁸	Fibra de carbono TC= 125 min AS=2500 m ² .g ⁻¹	Ci=12 mg.L ⁻¹
Carbofurano	52,3 ¹	ACCS TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	80,5 ¹	ACB TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	84,2 ¹	ACBC TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
Clorpirifós	83,7 ¹	ACCS TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	90,0 ²	Carvão Ativado TC=5 min AS=1000 m ² .g ⁻¹	LQ=15 ng.L ⁻¹ Ci=0,52 µg.L ⁻¹
	96,7 ¹	ACB TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	98,5 ¹	ACBC TC=20 min	LD=30 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹
	100,0 ⁸	Trat. Convencional + pré-oxidação + Carvão Ativado TC=24 h AS=950 m ² .g ⁻¹	LD=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=200 µg.L ⁻¹
Diuron	49,02 ⁸	Fibra de carbono TC= 125 min AS=2500 m ² .g ⁻¹	Ci=15 mg.L ⁻¹
	65,0 ²	Carvão Ativado TC=5 min AS=1000 m ² .g ⁻¹	LQ=30 ng.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹
	70,0 ⁵	CAP (80 mg.L ⁻¹) TC=10, 20 e 30 min	LD<0,001 µg.L ⁻¹ Ci=16,7 mg.L ⁻¹
	93,4 ⁵	CAP (120 mg.L ⁻¹) TC=10, 20 e 30 min	LD<0,001 µg.L ⁻¹ Ci=16,7 mg.L ⁻¹
	99,7 ⁵	CAP (250 mg.L ⁻¹) TC=10, 20 e 30 min	LD<0,001 µg.L ⁻¹ Ci=16,7 mg.L ⁻¹
	99,8 ²⁹	CAG Babaçu TC=2 h Associado à pré-oxidação com dióxido de cloro (0,5 mg.L ⁻¹) AS=118,6 m ² .g ⁻¹	LD=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=23,4 mg.L ⁻¹
	99,8 ³	CAG TC=30 min Associado ao trat. Convencional AS=118,6 m ² .g ⁻¹	LD=0,01 µg.L ⁻¹ Ci=16,7 mg.L ⁻¹
	99,9 ⁹	CAG Babaçu TC=30 min Após trat. Convencional+desinfecção AS=118,6 m ² .g ⁻¹	LD<0,01 µg.L ⁻¹ Ci=18 mg.L ⁻¹
	100,0 ²⁹	CAG Babaçu TC=24 h AS=118,6 m ² .g ⁻¹	LD=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=23,4 mg.L ⁻¹
	100,0 ²⁹	CAG Babaçu TC=16 h Associado à pré-oxidação com cloro (0,3 mg.L ⁻¹) AS=118,6 m ² .g ⁻¹	LD=0,1 µg.L ⁻¹ Ci=23,4 mg.L ⁻¹
ETU	8,0 ³¹	Carvão Ativado de Ossos bovinos (5 e 10 g.L ⁻¹) TC=60 min AS=101 m ² .g ⁻¹	Ci= 10 mg.L ⁻¹
	30,0 ³⁰	Carvão de Ossos bovinos (100 mg) AS=101 m ² .g ⁻¹	Ci= 10 mg.L ⁻¹
	70,0 ³⁰	Carvão Ativado Vegetal (100 mg) AS=590 m ² .g ⁻¹	Ci= 10 mg.L ⁻¹
Parationa Metílica	80,0 ²	Carvão Ativado TC=5 min AS=1000 m ² .g ⁻¹	LQ=30 ng.L ⁻¹ Ci=0,5 µg.L ⁻¹

Fontes: PHAM et al. (2013)¹; ORMAD et al. (2008)²; PASCHOALATO et al. (2009)³; FALEIROS (2008)⁵; GORZA (2012)⁸; ROSA (2008)⁹; AYRANCI & HODA (2005)²⁸; DANTAS (2009)²⁹; BOTTREL (2012)³⁰; AMORIM et al. (2013)³¹.

^aTC=tempo de contato, ACBC=carvão ativado feito de carvão betuminoso, ACB=bambu, ACCS=casca de coco, AS=área superficial do adsorvente, CAG=carvão ativado granular, CAP=carvão ativado pulverizado, ^bCi=concentração inicial do agrotóxico, LD=limite de detecção, LQ=limite de quantificação.

O estudo de remoção do aldicarbe apresentou uma baixa eficiência de remoção, com 34,0% para o uso de fibra de carbono durante 125 min (AYRANCI & HODA, 2005). As avaliações referentes ao carbofurano mostraram que o uso do carvão ativado feito a partir do carvão betuminoso (ACBC) foi eficiente, removendo 84,2% deste composto. A maior eficiência alcançada para o clorpirifós também foi proveniente da utilização de carvão betuminoso, sendo esta de 98,5% (PHAM et al., 2013). Em outros dois estudos que avaliaram a remoção do clorpirifós, a utilização apenas do carvão ativado apresentou 90,0% de remoção e, quando este foi associado aos processos convencionais de tratamento de água, chegou-se à remoção de 100,0% (ORMAD et al., 2008; GORZA, 2012). Verificou-se que o diuron apresentou porcentagens de remoção próximas de 100,0% não só quando se utilizou carvão ativado associado ao tratamento convencional e à oxidação com dióxido de cloro, mas também quando o carvão ativado foi utilizado isoladamente na concentração de 250 mg.L⁻¹ (ORMAD et al., 2008; FALEIROS, 2008; DANTAS, 2009; PASCHOALATO et al., 2009; ROSA, 2008; AYRANCI & HODA, 2005). No caso da avaliação da remoção do ETU, foi apresentado um estudo em que as eficiências da adsorção com carvão vegetal e carvão de ossos bovinos foram avaliadas, sendo que o primeiro tipo de adsorvente apresentou remoções acima de 70,0% (BOTTREL, 2012). O único trabalho em que se avaliou a eficiência da adsorção no tratamento da parationa metílica em água, reportou 80,0% de remoção, utilizando carvão ativado (ORMAD et al., 2008).

Cabe ressaltar que na maioria dos tratamentos em que remoções acima de 90,0% foram obtidas ocorreu a associação do processo de adsorção com o tratamento convencional e a oxidação utilizando cloro. A partir dos trabalhos avaliados, pode-se dizer que a adsorção é um processo viável para a remoção dos agrotóxicos clorpirifós e diuron (GORZA, 2012; DANTAS, 2009; PAS-

CHOALATO et al., 2009; ROSA, 2008). Contudo, para o caso de águas contaminadas com aldicarbe, outros estudos são necessários a fim de se comprovar a baixa remoção desse composto no processo de adsorção. No caso da parationa metílica, carbofurano e ETU, recomenda-se a avaliação da associação do tratamento convencional com a adsorção.

6 NANOFILTRAÇÃO

No que se diz respeito ao uso do processo de nanofiltração, encontraram-se estudos sobre a remoção do diuron e parationa metílica empregando diferentes tipos de membrana (Tabela 7). Para os demais contaminantes avaliados nesse estudo, não foram encontrados resultados na literatura que contemplam a nanofiltração, evidenciando a necessidade de pesquisas sobre o tema. Apesar de nenhum dos trabalhos apresentar a remoção total do diuron e parationa metílica, a maior parte destes alcançou eficiências acima de 50,0%.

No caso da remoção do diuron, a nanofiltração utilizando a membrana Desal 5KD apresentou o melhor desempenho, de 97,4%, porém deve-se considerar que o processo foi associado à radiação UV com um tempo total de 6 h e, apenas com a nanofiltração a remoção foi consideravelmente menor, de 60,0%. A remoção máxima alcançada nos estudos avaliados sem associação da nanofiltração a outro processo foi de 92,0% (BRUGGEN et al., 2001; SANCHES et al., 2013; WANG et al., 2010). A parationa metílica foi estudada em apenas um trabalho, sendo testada em três tipos membranas: XN40, UE50 e TS80 durante 72 h. As remoções obtidas foram respectivamente: 43,0, 81,0 e 67,0% (RIBEIRO, 2002). Destacam-se os elevados tempos de contato necessários para o processo em questão, fato este que pode inviabilizar a sua utilização em ETAs.

Tabela 7: Eficiências de remoção do diuron e parationa metílica utilizando o processo de nanofiltração.

Agrotóxico	Remoção (%)	Condições do tratamento ^a	Observações ^b
Diuron	33,6 ³²	RNF-0460 Pressão=25 bar TC=6 h	Ci=2mg.L ⁻¹
	49,0 ³³	UTC60 Q=1000 L.h ⁻¹	LD=0,05 µg.L ⁻¹ Ci=1 µg.L ⁻¹
	50,0 ³³	UTC20 Q=1000 L.h ⁻¹	LD=0,05 µg.L ⁻¹ Ci=1 µg.L ⁻¹
	51,0 ³³	NF45Q=1000 L.h ⁻¹	LD=0,05 µg.L ⁻¹ Ci=1 µg.L ⁻¹
	56,2 ³²	RNF-0460 Pressão=5 bar TC=6 h	Ci=2 mg.L ⁻¹
	60,0 ³⁴	Desal 5KD TC=6 h	LD=12,5 µg.L ⁻¹ Ci=500 µg.L ⁻¹
	92,0 ³³	NF70 Q=1000 L.h ⁻¹	LD=0,05 µg.L ⁻¹ Ci=1 µg.L ⁻¹
	97,4 ³⁴	Desal 5KD TC=6 h Associado à radiação UV	LD=12,5 µg.L ⁻¹ Ci=500 µg.L ⁻¹
Parationa Metílica	43,0 ³⁵	XN40 TC=72 h	LD=25 µg.L ⁻¹ Ci=300 µg.L ⁻¹
	67,0 ³⁵	TS80 TC=72 h	LD=25 µg.L ⁻¹ Ci=300 µg.L ⁻¹
	81,0 ³⁵	UE50 TC=72 h	LD=25 µg.L ⁻¹ Ci=100 µg.L ⁻¹

Fontes: WANG et al. (2010)³²; BRUGGEN et al. (2001)³³; SANCHES et al. (2013)³⁴; RIBEIRO (2002)³⁵.

^aTC=tempo de contato, Q=vazão; ^bCi=concentração inicial, LD=limite de detecção.

7 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

De acordo com o estudo realizado por Cova et al. (1990), alguns processos de potabilização da água, como a desinfecção, podem gerar produtos que conferem toxicidade à água e ainda apresentar propriedades mutagênicas ou cance-

rígenas. A geração desses subprodutos se deve às reações que ocorrem principalmente nos processos de desinfecção na presença de determinados contaminantes. Na Tabela 8 destacam-se alguns produtos gerados a partir de processos de desinfecção/oxidação.

Tabela 8: Descrição de alguns subprodutos formados no processo de desinfecção/oxidação de agrotóxicos.

Agrotóxico	Produto	Tratamento
Aldicarbe	Aldicarbe sulfóxido ³⁶	UV e Cloração
	Alcidarbe sulfona ³⁷	UV e Cloração
Clopirifós	3,5,6-tricloro-2-piridino ^{36,37}	UV
	3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina ³⁷	UV
Diuron	1-(3,4-diclorofenil)-3-metiluréia ³⁸	Ozonização e Fotólise
	3,4-diclorofeniluréia ³⁸	Ozonização e Fotólise
	3-(4-clorofenil)-1,1-dimetiluréia ³⁶	UV
	Fenilsocianato	Cloração
	Dimetilamina (DMA) ³⁹	Cloração
	Dimetilamina clorada ⁷	Cloração
	3,4-dicloroanilina (DCA) ³⁹	Cloração
	N-Nitrosodimetilamina (NDMA) ³⁹	Cloração
	Tebuconazol	1,2,4-triazol ³⁷
Tiofanato metílico/benomil	Carbendazim ³⁷	UV
Tiofanato metílico	Carbendazim ³⁷	UV

Fontes: Fontes: MILES (1991)⁷; BURROWS et al. (2002)³⁶; SINCLAIR et al. (2006)³⁷; MESTANKOVA et al. (2011)³⁸; CHEN & YOUNG (2009)³⁹.

Percebe-se que os estudos contemplam apenas cinco dos onze compostos estudados neste trabalho, mostrando necessidade de pesquisas re-

lacionadas à formação de subprodutos, utilizando inclusive outros oxidantes/desinfetantes e a determinação da toxicidade após o tratamento.

8 COMPARAÇÃO DA REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS

Muitos dos estudos analisados apresentam remoções consideráveis dos agrotóxicos de interesse, porém na maioria das vezes utilizam-se tempos de contato elevados e dosagem de rea-

gentes (coagulantes, compostos à base de cloro, ozônio, dentre outros) maiores que as dosagens verificadas nas ETAs convencionais. Sendo assim, na Tabela 9, são destacadas as técnicas que utilizaram dosagens e tempos de contato aplicáveis nas estações de tratamento de água, com as respectivas eficiências de remoção.

Tabela 9: Faixa de remoção dos agrotóxicos por tratamento com tempos de contato e dosagens aplicáveis em ETAs.

Agrotóxico	Faixa de remoção por tratamento (%)				
	Clarificação	Cloração	Ozonização	POA e outros	Adsorção
Aldicarbe					
Carbendazim				95,0	
Carbofurano	5,0			35,0–91,0	52,3–84,2
Clorpirifós	17,2–40,0	77,0–80,0	80,0	95,0	83,7–98,5
Diuron	5,0–74,5	26,0	75,0	77,0–95,0	65,0–99,9
ETU	3,0–18,0		100,0	100,0	
Metamidofós				48,0–98,0	
Parationa Metílica	20,0		99,0	87,3–100,0	80,0
Profenofós					
Tebuconazol				84,0–100,0	
Terbufós					

Parâmetros aplicáveis: Tempo de contato máximo: 30 min. Dosagem de cloro máxima: 5 mg.L⁻¹.

Ao analisar a faixa de variação da remoção dos agrotóxicos na água, pode-se perceber que a etapa de clarificação da água não oferece uma elevada remoção dos agrotóxicos pesquisados, sendo que na maioria dos estudos a porcentagem de remoção foi menor que 40,0%, exceto para o agrotóxico diuron, que chegou a 74,5% de remoção. Os processos de desinfecção utilizando compostos clorados removem eficientemente aldicarbe, clorpirifós, diuron, parationa metílica e terbufós, porém deve-se levar em conta a concentração máxima de cloro permitida pela legislação e o tempo de contato elevado. Assim sendo, considerando a dosagem do oxidante e o tempo de contato utilizados rotineiramente em ETAs, apenas o clorpirifós seria efetivamente degradado pela cloração. Contudo, não se encontraram estudos com relação à formação de subprodutos do clorpirifós por esse processo, recomendando-se, assim, este estudo.

A utilização de tecnologias como a ozonização, a radiação UV, POAs, dentre outros, alcançaram altas remoções do carbendazim, carbofurano, clorpirifós, diuron, ETU, metamidofós, parationa metílica e tebuconazol, com tempos de contato iguais ou inferiores a 30 minutos, indicando a aplicabilidade destes tratamentos para as substâncias citadas.

O uso de adsorção por carvão ativado se mostrou eficiente na remoção de alguns contaminantes, principalmente quando este é aliado a outro tipo de tratamento, como o convencional. Sendo assim, pode ser utilizado nas ETAs, a fim de garantir melhores eficiências de remoção dos agrotóxicos clorpirifós e diuron. Para o carbofurano e a parationa metílica, recomenda-se estudo em conjunto entre tratamento convencional e adsorção e a comprovação da baixa eficiência de remoção do aldicarbe com carvão ativado por meio de outras pesquisas.

Encontraram-se poucos estudos sobre as eficiências relacionadas à nanofiltração; nestes, as remoções apresentaram valores consideráveis, mas com tempo de contato elevado, o que inviabiliza sua utilização em ETAs.

9 CONCLUSÕES

As principais conclusões referem-se à necessidade de mais estudos com relação à remoção/degradação dos agrotóxicos, principalmente na etapa de desinfecção. Destaca-se também a necessidade de estudos relacionados à geração de subprodutos, assim como uma maior caracterização destes, incluindo a formação de substâncias tóxicas. Não foram encontrados estudos referentes ao agrotóxico profenofós e há poucas informações sobre o tebuconazol, terbufós, carbendazim e metamidofós. Os três compostos mais estudados foram o clorpirifós, o diuron e a parationa metílica.

Dentre os estudos pesquisados, pode-se concluir que há possibilidade de remoção utilizando o tratamento de ciclo completo com a etapa de cloração para os agrotóxicos diuron e clorpirifós; contudo, deve-se avaliar a formação de subprodutos. A parationa metílica se mostrou recalcitrante ao tratamento de ciclo completo e à cloração, necessitando de tratamentos adicionais como os POAs para uma efetiva degradação do mesmo. Com relação aos outros compostos, para que se obtenha um perfil sobre seu comportamento na ETA, ainda se faz necessário preencher lacunas para uma melhor avaliação. Contudo, com a revisão realizada é possível identificar tratamentos específicos para removê-los eficientemente.

10 AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPESQ) da Universidade Federal de Juiz de Fora.

REFERÊNCIAS

- 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.
- AMORIM, C. C. et al. Removal of ethylenethiourea and 1,2,4-triazole pesticide metabolites from water by adsorption in commercial activated carbons. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 3, p. 183-190, abr. 2013.
- AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. **Chemosphere**, v. 60, n. 11, p. 1600-1607, abr. 2005.
- BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 1, p. 51-65, jan. 2002.
- 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.
- BOTTREL, S. E. C. et al. Ozonation and peroxone oxidation of ethylenethiourea in water: operational parameter optimization and by-product identification. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 903-908, jan. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*.
- 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*.
- BRUGGEN, B. V. et al. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 2, p. 239-248, nov. 2001.
- BURROWS, H. D. et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, n. 2, p. 71-108, jun. 2002.
- CHEN, W.; YOUNG, T. M. Influence of nitrogen source on NDMA formation during chlorination of diuron. **Water Research**, n. 43, p. 3047-3056, abr. 2009.
- COVA, D.; MOLINARI, G. P.; ROSSINI, L. Focus on Toxicological Aspects of Pesticide Chemical Interaction in Drinking Water Contamination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 20, p. 234-240, 1990.
- DALSASSO, R. L.; SENS, M. L. Pré-ozonização de águas contendo pesticida, seguida de filtração direta. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, XXVI, 1998, Lima. **XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. Lima: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDS), 01-05 nov. 1998. p. 21.
- DANTAS, A. D. B. 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.

- DONG, X. et al. Experimental studies on ozonation of ethylenethiourea. **Journal of Environmental Sciences**, v.23, n.1, p.65-69, 2011.
- EL-DIB, M. A.; ALY, O. A. Removal of phenylamide pesticides from drinking waters - I. Effect of chemical coagulation and oxidants. **Water Research**, v.11, p.611-616, jan. 1977.
- 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.
- 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.
- GUIMARÃES, B. S. et al. Environmentally friendly system for the degradation of multipesticide residues in aqueous media by the Fenton's reaction. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, n. 1, p. 584-592, jan. 2014.
- 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.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/424.htm>>. Acesso: 17 mar. 2015.
- KAMEL, A. et al. Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 522-534, fev. 2009.
- MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compostos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 215 f. Tese de doutorado (Departamento de Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- 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.
- MESTANKOVA, H. et al. Evolution of algal toxicity during (photo) oxidative degradation of diuron. **Aquatic Toxicology**, v.101, n. 2, p. 466-473, jan. 2011.
- 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.
- NAVARRO, S. et al. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 42-49, fev. 2011.
- 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. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 97-106, mar. 2008.
- 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.
- 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-metilica 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.
- PRESTES, T. H.; GIBBON, D. O.; LANSARIN, M. A. Degradação fotocatalítica do fungicida tebuconazole em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 798-801, jan. 2010.
- 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.
- 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.
- 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.; KHEZRANJOO, 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.
- SINCLAIR, C. J. et al. Prioritization of Pesticide Environmental Transformation Products in Drinking Water Supplies. **Environmental Science & Technology**, v.40, n.23, p.7283-7289, dez. 2006.
- SENTHILNATHAN, J.; PHILIP, L. Elimination of pesticides and their formulation products from drinking water using thin film continuous photoreactor under solar radiation. **Solar Energy**, v. 86, n. 9, p. 2735-2745, set. 2012.
- 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.
- WANG, Y. et al. Removal and adsorption of diuron through nanofiltration membrane: The effects of ionic environment and operating pressures. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 2, p. 236-241, ago. 2010.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Guidelines for drinking-water quality**. 4 ed. Geneva: 2011.
- XU, S. Environmental fate of ethylenethiourea; Environmental Monitoring & Pest Regulation; California Department of Pesticide Regulation: Sacramento, CA, 2000; 1-9.