



I-387 - ACEFATO E METAMIDOFÓS NÃO SÃO REMOVIDOS EFICIENTEMENTE DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR PROCESSOS DE CLARIFICAÇÃO E ADSORÇÃO

Emília Marques Brovini

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestre em Biodiversidade e Conservação de Recursos Naturais pela mesma Instituição. Doutoranda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto.

Ana Carolina Lopes Dias

Graduanda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto.

Maria Elvira Poleti Martucci

Graduação em Farmácia pela Universidade Federal de Alfenas. Mestrado e Doutorado na Universidade de São Paulo (USP) no programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP). Atualmente, atua como Professora Adjunta na Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Sérgio Francisco de Aquino ⁽¹⁾

Químico pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP e doutor em Engenharia Química pelo Imperial College London. Atualmente é professor titular do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto – MG, CEP: 35.402.206 - Tel: (31) 3559-1933 - e-mail: sergio@ufop.edu.br

RESUMO

A contaminação de águas naturais aumenta com o incremento na utilização de compostos antropogênicos, tais quais os pesticidas largamente utilizados na agricultura moderna. A clarificação é a primeira etapa do processo empregado nas estações de tratamento de água (ETA) e pouco se sabe sobre sua eficiência na remoção de acefato (ACE) e metamidofós (MET), pesticidas organofosforados de elevada toxicidade e comercialização no Brasil. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do coagulante sulfato de alumínio (SA) isoladamente ou combinado com adsorção de carvão ativado em pó mineral (CAP) na remoção de ACE e MET provenientes de águas com elevada (~200 uT) e pequena (~20 uT) turbidez. Os experimentos foram realizados em equipamento Jar Test e o CAP foi aplicado, em diferentes doses (2,5 a 10 mg/L) simultaneamente com o coagulante e o alcalinizante durante a etapa de coagulação. As amostras de água bruta e clarificada foram submetidas à extração em fase sólida (cartuchos SPE C18) antes da análise de acefato e metamidofós por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC MS/MS). A clarificação com SA não resultou em remoção significativa dos pesticidas e a remoção máxima foi de 23%, observada para o metamidofós em águas de elevada turbidez usando 10 mg/L de SA e pH de coagulação de 7,2. A adição de CAP mineral também foi ineficaz na remoção de ambos os pesticidas, tendo sido de no máximo 40 % para águas de elevada turbidez quando uma dose de 5 mg/L de CAP foi usada. As pequenas eficiências de remoção decorrem da elevada polaridade do acefato e metamidofós e ausência de cargas no pH circum-neutro. Esses fatores dificultam a interação dos pesticidas com os flocos formados durante a coagulação bem como com a superfície hidrofóbica do CAP utilizado. Os resultados apresentados colocam pressão sobre o processo de desinfecção para a eficiente remoção de acefato e metamidofós de águas contaminadas com tais pesticidas.

PALAVRAS-CHAVE: Sulfato de alumínio; tratamento convencional de água; pesticidas organofosforados; carvão ativado em pó mineral.



Pesticidas são amplamente utilizados na agricultura para proteger culturas agrícolas contra espécies invasoras (Sjerps et al., 2019). Eles podem ser extensivamente dispersos por deriva ou escoamento agrícola em águas superficiais, e subterrâneas (van Eerdt et al., 2014). Uma vez nessas matrizes, pesticidas levantam sérias preocupações sobre seus efeitos adversos em espécies ambientais e na saúde humana (Villamar-Ayala et al., 2019; Souza et al., 2020).

Acefato e metamidofós são dois dos pesticidas mais usados no Brasil pertencentes à família dos organofosforados, e são conhecidos por disfunção da condução nervosa por inibirem a atividade da acetilcolinesterase dos insetos (Lin et al., 2022). O acefato é um inseticida classe II “moderadamente perigoso”, e o metamidofós, seu principal subproduto, é classificado como um pesticida classe IV “altamente tóxico” (Lin et al., 2020). O acefato e o metamidofós têm sido amplamente detectados em diferentes tipos de corpos d’água, em concentrações que variam de ng/L a µg/L.

Esforços de monitoramento e desenvolvimento de tecnologias para remoção de pesticidas em solução aquosa têm sido pesquisadas. Por exemplo, no caso do acefato e do metamidofós, estudos publicados mostram que os ensaios são realizados em escala de bancada usando processos fotocatalíticos (Echavia et al., 2009). O uso de dióxido de titânio (TiO₂) levou a eficiências de remoção de 87,7% a 100% para acefato e/ou metamidofós (Echavia et al., 2009). Contudo, em tais estudos foram empregados tempos de contato elevados (30 min a 5h), o que limita sua aplicação prática. Além disso, a aplicação em maior escala do processo TiO₂/UV ainda não é uma realidade, principalmente em países em desenvolvimento, em grande parte devido aos maiores investimentos e custos operacionais envolvidos.

O tratamento convencional é o mais utilizado no mundo para tratamento de água e ocorre quando a Estação de Tratamento de Água (ETA) possui cinco etapas de tratamento: coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção (Di Bernardo e Dantas, 2006). A eficácia da remoção de acefato e/ou metamidofós pelo processo convencional de tratamento de água é atualmente incerta, e os mecanismos envolvidos na coagulação e floculação desses pesticidas têm sido investigados apenas superficialmente (Brovini et al., 2023). Pelo exposto, o objetivo do trabalho é avaliar a eficiência da clarificação utilizando sulfato de alumínio, associado ou não à adsorção com carvão ativado em pó (CAP), para remoção de acefato e metamidofós de águas contaminadas contendo diferentes concentrações de sólidos suspensos (alta e baixa turbidez).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de água natural foram coletadas em um lago preservado e livre de contaminação por pesticidas na cidade de Ouro Preto – MG, Brasil. Águas de ‘baixa’ (20 UNT) e ‘elevada’ (200 UNT) turbidez foram produzidas a partir de uma suspensão (água lago + sedimento de suas margens) de aproximadamente 2000 UNT. As amostras de água foram caracterizadas quanto aos parâmetros temperatura, pH, turbidez, cor (aparente e verdadeira) e da alcalinidade total com procedimentos padronizados (APHA, 2005).

As condições ótimas de coagulação – ou seja, dose definida de coagulante e pH de coagulação – foram obtidas a partir de ensaios de Jar Test (Figura 1) para cada tipo de água fixando-se os demais parâmetros hidráulicos (Tabela 1) conforme recomendação da literatura (ABNT, 1992; Pereira et al., 2015). Experimentos foram realizados com águas de diferentes valores iniciais de turbidez (200 a 346 para alta turbidez; 17 a 30 para baixa turbidez) variando-se a dose de coagulante (5 a 60 mg/L) e o pH de coagulação (6,5 a 8,0) por meio da adição de 0,25 a 1,0 mL de solução 10 g/L de barrilha (Na₂CO₃). O melhor cenário foi estabelecido a partir da menor turbidez (< 5 NTU; Pereira et al., 2021) remanescente na água decantada.

Após determinar as melhores condições de coagulação, os pesticidas acefato e metamidofós foram adicionados às amostras de água (concentração inicial = 20 µg/L) e os testes de clarificação foram repetidos nas condições otimizadas. Em outro experimento diferentes doses de carvão ativado em pó (CAP) – 2,5; 5 e 10 mg/L – foram aplicadas simultaneamente com os coagulantes e alcalinizante para avaliar seu efeito na remoção de pesticidas de águas de baixa e alta turbidez. Todas as amostras da água decantada foram filtradas por membrana de 0,22 µm antes da análise da concentração residual de acefato e metamidofós. Ambos os pesticidas foram analisados em cromatógrafo de fase líquida (HPLC) (Nexera × 2; Shimadzu) acoplado a um espectrômetro de massas (MS) (QqQ, 8040, Shimadzu) em metodologia previamente desenvolvida e validada (Brovini et al., 2024).

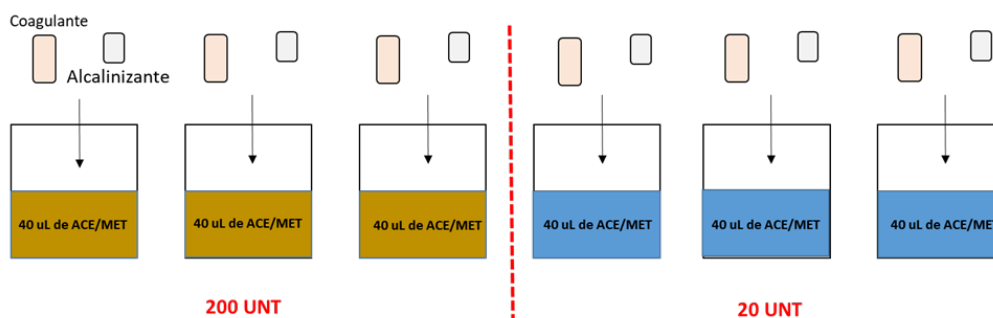


Figura 1: Esquema ilustrativo do ensaio utilizando Jar Test. 40 μL de solução estoque (1 g/L) de acefato e metamidofós foram adicionados a 2 L de água para resultar em uma concentração inicial de $\sim 20 \mu\text{g/L}$ para ambos os pesticidas.

| Coagulação | | Floculação | | Sedimentação |
|-----------------------------|---|---------------------------|---|---|
| Tempo de mistura rápida (s) | Gradiente de velocidade da mistura rápida (s^{-1}) | Tempo de floculação (min) | Gradiente de velocidade da floculação (s^{-1}) | Taxa da sedimentação (cm min^{-1}) |
| 5 | 800 ± 20 | 20 | 35 ± 5 | 1,74 |

Tabela 1: Parâmetros hidráulicos fixos para o processo de clarificação.

RESULTADOS

Dois tipos de águas naturais (alta turbidez AN – I e baixa turbidez AN – II) foram utilizadas nos experimentos, simulando o que ocorre em períodos secos e chuvosos. As principais características dessas águas são apresentadas na Tabela 2.

| Água natural | Turbidez (NTU) | Cor aparente (uH) | Cor verdadeira (uH) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | pH | Alcalinidade total (mg/L CaCO_3) |
|--------------|----------------|-------------------|---------------------|------------------------------------|----------------|--|
| AN-I | 226 ± 50 | 480 ± 2 | 19 ± 2 | 22,8 | $6,55 \pm 0,2$ | $14,5 \pm 0$ |
| AN-II | $25,2 \pm 5$ | 61 ± 2 | 11 ± 2 | 22,8 | $6,73 \pm 0,2$ | $14,5 \pm 0$ |

Tabela 2: Características das águas AN-I e AN-II utilizadas nos ensaios de coagulação/adsorção

Após a realização de mais de 90 testes de jarros, encontraram-se os melhores resultados para remoção de turbidez de AN-I e AN-II (Tabela 3). Para águas naturais de maior turbidez, a dose ótima encontrada para sulfato de alumínio foi de 10 mg/L, em pH de 7,2; para águas naturais de menor turbidez e utilizando o mesmo coagulante a dose ótima foi de 30 mg/L em condição ligeiramente mais alcalina (pH = 7,6).

| Água natural | Turbidez inicial (UNT) | Dose (mg/L) | pH de coagulação | Turbidez remanescente (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------------|------------------------|-------------|------------------|----------------------------|-------------------------|
| AN-I | 215 ± 8 | 10 | $7,2 \pm 0,2$ | $3,50 \pm 0,03$ | 97 |
| AN-II | $28,1 \pm 3$ | 30 | $7,6 \pm 0,2$ | $1,50 \pm 0,03$ | 95 |

Tabela 3: Condições de clarificação otimizadas para remoção de sólidos suspensos das águas AN-I (alta turbidez) e AN-II (baixa turbidez).

Na Figura 2 e na Tabela 4 apresentam-se os resultados de remoção dos pesticidas acefato e metamidofós pelo tratamento por clarificação utilizando sulfato de alumínio. Por sua vez, na Figura 3 e na Tabela 5 mostram-se os valores, em termos de concentração e porcentagem, de remoção de pesticidas obtidos com a utilização do CAP na etapa de coagulação. Notadamente a maior remoção ($\sim 40\%$) ocorreu para o metamidofós quando dose de CAP de 5 mg/L foi usada (Figura 3; Tabela 5).

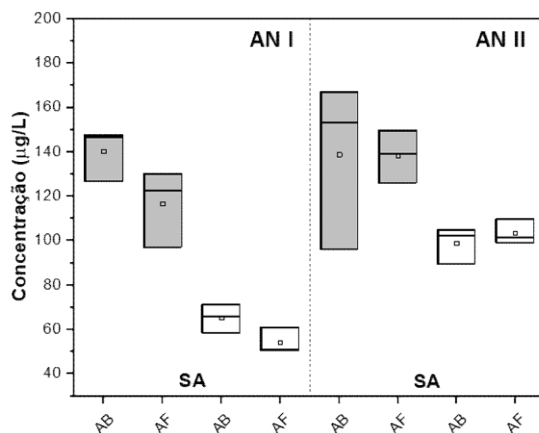


Figura 2: Boxplot das concentrações de acefato (caixas cinzas) e metamidofós (caixas brancas) em água bruta (AB) e em água tratada (filtrada; AF) após clarificação utilizando sulfato de alumínio (SA).

| | AN I – SA | AN II – SA |
|-----|-----------|------------|
| ACE | 16 ± 19 | 10 ± 35 |
| MET | 23 ± 18 | 0 ± 6 |

Tabela 4: Porcentagens de remoção de acefato e de metamidofós utilizando a clarificação com sulfato de alumínio (SA) em águas de elevada (AN – I) e baixa turbidez (AN – II).

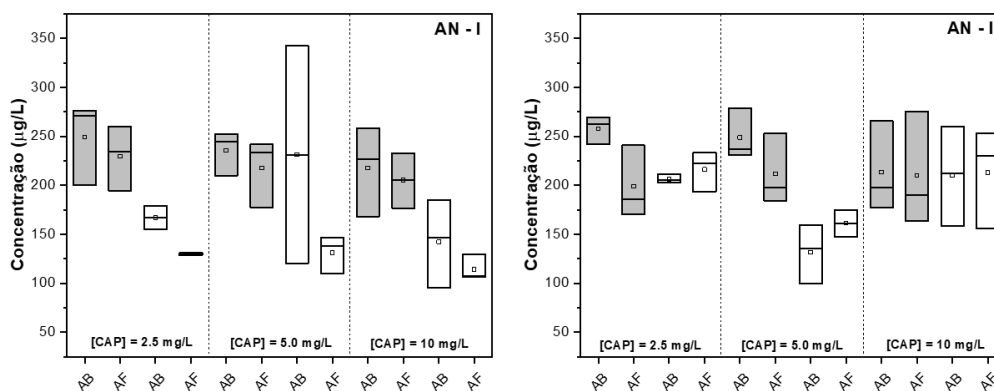


Figura 3: Boxplot das concentrações de acefato (caixas cinzas) e metamidofós (caixas brancas) em água bruta (AB) e em água tratada (filtrada; AF) acoplado a carvão ativado em pó mineral nas doses de 2.5, 5 e 10 mg/L.

| | AN I – 2.5 | AN I – 5.0 | AN I – 10 | AN II – 2.5 | AN II – 5.0 | AN II – 10 |
|-----|------------|------------|-----------|-------------|-------------|------------|
| ACE | 4 ± 7 | 4 ± 22 | 10 ± 22 | 23 ± 14 | 15 ± 6 | 0 ± 13 |
| MET | 22 ± 7 | 40 ± 25 | 27 ± 41 | 0 ± 10 | 0 ± 47 | 12 ± 46 |

Tabela 5: Porcentagens de remoção de acefato e de metamidofós utilizando a clarificação, acoplado a carvão ativado mineral em três doses diferentes (2.5, 5.0, 10.0 mg/L) em águas de elevada (AN – I) e baixa turbidez (AN – II).



DISCUSSÃO

As pequenas remoções de pesticidas observadas na etapa de coagulação podem ser justificadas pelo fato de o acefato e o metamidofós possuírem muitos heteroátomos eletrofílicos, como nitrogênio, enxofre e oxigênio, que por fazem ligações covalentes polares com átomos de carbono, conferem à molécula características hidrofílicas. Isto aumenta a afinidade de acefato e metamidofós pela água, dificultando a interação desses pesticidas com os flocos formados durante a coagulação.

Ainda que a eficiência de remoção tenha sido pequena, tanto o acefato quanto o metamidofós foram melhor removidos de águas naturais com elevada turbidez. Com uma maior quantidade de partículas suspensas, a colisão entre os flocos aumenta de forma que eles ficam maiores, aumentando a área efetiva para sua interação (ainda que fraca) com os pesticidas dissolvidos. O maior tamanho do floco aumenta ainda a sua velocidade de sedimentação o que faz com que eles se sedimentem mais rápido. Já que o acefato e o metamidofós possuem alguma capacidade de adsorção ao solo ($K_{oc} = 302 \text{ g/kg}$ e 1 g/kg , respectivamente), faz sentido que em águas turvas, eles sejam melhor removidos.

A utilização do CAP não apresentou vantagens comparada à coagulação com sulfato de alumínio, exceto para o metamidofós, em dose igual a 5 mg/L , em que observou-se uma remoção mediana de 40%. O carvão mineral utilizado possui ponto de carga zero (PCZ) em torno de 10, caracterizando-o como carvão básico. Como o pH de coagulação com SA foi 7,2 (AN-I) ou 7,6 (AN-II), o CAP provavelmente apresentava predomínio de carga positiva em sua superfície, o que poderia favorecer a interação eletrostática com pesticidas carregados negativamente. Embora tanto o acefato ($pK_a = 6,54$) quanto o metamidofós ($pK_a = 1,21$) tenham valores de pK_a inferiores ao pH de coagulação, não se observa carga negativa nestas moléculas, pois o equilíbrio ácido-base neste caso envolve a desprotonação do grupo nitrogênio que produz uma molécula neutra em vez de uma carregada negativamente. Isto ajuda a explicar as baixas eficiências de remoção (< 23% para o acefato e < 40% para o metamidofós) quando diferentes doses de CAP foram adicionadas a águas de baixa e alta turbidez.

Adicionalmente, observou-se que o aumento da dose de CAP não aumentou a remoção do pesticida em água, indicando que a baixa remoção não foi devido à competição por sítios de adsorção. Uma hipótese é a de que pode ter ocorrido recobrimento da superfície do adsorvente pelo hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) formado no processo de coagulação por varredura, o que resultaria em uma diminuição na área disponível para interação com os pesticidas. Para testar essa hipótese, outro experimento com CAP foi realizado sem a utilização do coagulante, mas não foram encontradas mudanças significativas de remoção, o que rejeita a hipótese citada. O fato de os pesticidas acefato e metamidofós serem muito hidrofílicos foi decisivo para sua não remoção, uma vez que essa característica orientou uma maior afinidade dos analitos pelo meio aquoso do que pela superfície do carvão.

Viegas et al., (2021) também avaliaram diferentes doses de PAC aliado a Al_2O_3 na remoção de dimeatoato – um pesticida organofosforado com estrutura similar ao acefato - e também observaram pequena eficiência de remoção. Segundo os autores, pesticidas com baixo $\text{Log } K_{ow}$ e pouco hidrofóbicos, tais quais os organofosforados, são mais difíceis de serem removidos por adsorção (Viegas et al., 2021) com carvão ativado. Nesses casos em que os pesticidas também não exibem carga em pH circum-neutro, nem mesmo o uso de resinas de troca iônica seriam efetivas, o que coloca pressão adicional sobre a etapa de desinfecção que poderia levar à remoção, ainda que fortuita, de tais compostos por oxidação.

CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a eficiência da clarificação utilizando sulfato de alumínio associado ou não à adsorção de CAP mineral na remoção de acefato e metamidofós de águas contaminadas com alta e baixa turbidez. Tanto o acefato quanto o metamidofós não foram removidos eficientemente pelo processo de clarificação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. A utilização de CAP mineral de características básicas não resultou em diferenças na remoção quando comparado à clarificação, exceto para o metamidofós, para o qual obteve-se 40% de remoção usando 5 mg/L de CAP em águas de maior turbidez.

Conclui-se que o processo de clarificação convencional, associado ou não à adsorção com CAP mineral, mostrou-se limitado em produzir água dentro do padrão de potabilidade para acefato e metamidofós se a



concentração inicial destes pesticidas estiver na ordem de dezenas de $\mu\text{g/L}$, ou seja, superiores ao valor máximo estabelecido (VMP = 7 $\mu\text{g/L}$) pela Portaria MS 888/2021 (Brasil, 2021).

Portanto, recomenda-se avaliar o potencial de remoção de acefato e metamidofós utilizando processos oxidativos. De fato, alguns estudos já demonstraram boa capacidade de uma série de oxidantes, inclusive o cloro, em remover compostos polares tais quais os pesticidas organofosforados. Contudo, as condições utilizadas nos estudos reportados na literatura estão longe daquelas que podem ocorrer na prática e esforços futuros são necessários para avaliar condições mais próximas da realidade, bem como a eventual formação de subprodutos da oxidação de pesticidas organofosforados em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1992). NBR 12216 - Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público, Rio de Janeiro, Brasil.
2. BRASIL Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília.
3. BROVINI, E. M., MOREIRA, F. D., MARTUCCI, M. E. P., & DE AQUINO, S. F. (2023). Water treatment technologies for removing priority pesticides. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103730.
4. BROVINI, E. M., MARTUCCI, M. E. P., OLIVEIRA, M., OLIVEIRA A. H. S. & DE AQUINO, S. F. (2024). A faster and more accessible method for the analysis of acephate and methamidophos in water samples by LC-MS/MS. Em processo de submissão.
5. DI BERNARDO, L., DANTAS, Â. D. B. (2006). Métodos e técnicas de tratamento de água. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 11(2), 107-107.
6. ECHAVIA, G. R. M., MATZUSAWA, F., & NEGISHI, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel. *Chemosphere*, 76(5), 595-600.
7. LIN, Z., PANG, S., ZHANG, W., MISHRA, S., BHATT, P., & CHEN, S. (2020). Degradation of acephate and its intermediate methamidophos: mechanisms and biochemical pathways. *Frontiers in Microbiology*, 2045.
8. PEREIRA A. R., CASTRO P. B. N., AFONSO R. J. C. F., & AQUINO S. F. (2021). Removal of Carbendazim in drinking waters by clarification coupled to adsorption at bench scale. *Revista DAE*, 69, 231, 161-178.
9. SJERPS, R. M., KOOIJ, P. J., VAN LOON, A., & VAN WEZEL, A. P. (2019). Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. *Chemosphere*, 235, 510-518.
10. SOUZA, R. M., SEIBERT, D., QUESADA, H. B., DE JESUS BASSETTI, F., FAGUNDES-KLEN, M. R., & BERGAMASCO, R. (2020). Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 135, 22-37.
11. VAN EERDT, M. M., SPRUIJT, J., VAN DER WAL, E., VAN ZEIJTS, H., & TIKTAK, A. (2014). Costs and effectiveness of on-farm measures to reduce aquatic risks from pesticides in the Netherlands. *Pest management science*, 70(12), 1840-1849.
12. VILLAMAR-AYALA C.A., CARRERA-CEVALLOS J.V., VASQUEZ-MEDRANO R., ESPINOZA-MONTERO P.J. (2019) Fate, eco-toxicological characteristics, and treatment processes applied to water polluted with glyphosate: a critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 49(16):1476–1514.