

I-300 - REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL, ASSOCIADA À PRÉ- OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Nadja Lima Gorza⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Analista de Saneamento da CESAN - ES.

Edumar Ramos Cabral Coelho

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Espírito Santo, Mestre em Hidráulica e Saneamento (EESC-USP), Doutora em Hidráulica e Saneamento (EESC-USP), Professora do Departamento de Engenharia Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Rua Nelson Sampaio, 204 - Glória – Vila Velha - ES - CEP: 29122-340 - Brasil - Tel: (27) 30720227 - e-mail: gorzanadja@gmail.com

RESUMO

A contaminação das águas superficiais e águas subterrâneas com agrotóxicos é reconhecida por especialistas de vários países como um grande problema, devido à sua persistência no ambiente aquático e potenciais efeitos adversos à saúde. Entre as opções de tratamento de águas o processo que pode ser eficaz para a remoção de agrotóxicos é a adsorção em carvão ativado. No entanto, a capacidade de adsorção do carvão ativado é afetada pela natureza e concentração dos contaminantes presentes na água bruta. Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a remoção/transformação dos agrotóxicos 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Clorpirifós, e de seus produtos de transformação, em uma instalação piloto de tratamento de água convencional da Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN com as etapas de coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção) associada à pré-oxidação com dióxido de cloro, cloro e adsorção em carvão ativado granular betuminoso.

Os resultados obtidos mostraram que os oxidantes promoveram parcial oxidação da matéria orgânica presente na água bruta, efeito observado por meio do decaimento da absorbância UV em 254 nm. O tratamento convencional combinado à oxidação com dióxido de cloro e adsorção em carvão ativado granular, mostrou-se adequado para a remoção dos contaminantes 2,4-D, Clorpirifós e de seus produtos de transformação, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) e Clorpirifós-oxon, com menor formação de Trihalometanos e de Ácidos Haloacéticos. Estudos sobre a capacidade de adsorção e o tempo de saturação do CAG foram também realizados revelando que o CAG betuminoso pode ser eficiente na remoção de Clorpirifós e de 2,4-D. Também foram realizados ensaios de mutagenicidade (AMES).

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes orgânicos, oxidação, carvão ativado granular.

INTRODUÇÃO

As águas desta bacia hidrográfica abastecem cerca de meio milhão de pessoas da região metropolitana de Vitória, no estado do Espírito Santo - Brasil. A principal estação de tratamento de água que faz captação no rio Santa Maria da Vitória, a ETA Carapina da CESAN, opera a vazão média de 2.000 L.s⁻¹. A inclusão dos princípios ativos Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, e 2,4-D+2,4-DCP na lista de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde da norma de potabilidade do Ministério da Saúde, Portaria 2914/2011, e o estabelecimento dos limites máximos de resíduos para estas substâncias que podem estar presentes na água potável, também contribuiu para motivar este trabalho que propõe avaliar a aplicabilidade e a eficiência de diferentes técnicas de tratamento, pré oxidação, o tratamento convencional com sedimentação, a adsorção em carvão ativado granular para a remoção de 2,4-D, 2,4-DCP, Clorpirifós, Clorpirifós-oxon em uma instalação piloto (IP), operando com diferentes oxidantes e coluna de adsorção com carvão ativado granular (GAC). Dada a dificuldade em qualificar e quantificar todos os subprodutos formados no processo de tratamento da água contaminada com agrotóxicos, ensaios de mutagenicidade (AMES) foram

realizados na água tratada. Também foi pesquisada a formação de subprodutos de desinfecção tais como Trihalometanos totais, Ácidos Haloacéticos totais, clorito e clorato.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o estudo contemplou as atividades relacionadas à caracterização da água bruta ao estudo de tratabilidade da água e à seleção dos oxidantes.

Caracterização da água bruta

Para a caracterização da água bruta foram coletadas amostras de água na entrada da Instalação Piloto, para análises físico-químicas e microbiológicas.

Também foi realizado tratamento estatístico dos dados históricos de qualidade para avaliar a variação sazonal da qualidade da água bruta: os dados referentes à cor aparente e turbidez foram avaliados para os últimos dez anos. Para avaliação dos dados relativos a outras substâncias de interesse (inorgânicas e orgânicas), considerou-se o período de 2009 a 2012, com a finalidade de comparar as normas de potabilidade, verificando a inclusão de novos parâmetros e ou alteração de valor máximo permitido (VMP).

Definição das concentrações de Clorpirifós e de 2,4-D

O critério para a definição da concentração dos princípios ativos na contaminação da água bruta foram o atendimento ao VMP na Portaria MS. 2.914, (2011) de 2,4-D+2,4,5-T e de Clorpirifós+Clorpirifós-oxon na saída do tratamento da instalação piloto, os limites de quantificação (LQ) de cada princípio ativo, referências de dosagens similares em trabalhos pesquisados na revisão bibliográfica. Para cada princípio ativo, foi selecionada a marca mais consumida pelos agricultores da região da bacia hidrográfica.

Para a contaminação da água bruta, foram preparadas soluções a 0,2% dos agrotóxicos com água deionizada e calculada a dosagem conforme Tabela 1.

Tabela 1. Dosagens dos agrotóxicos utilizados na contaminação da água bruta

Princípio ativo	VMP Resolução CONAMA 357/05 Portaria 2.914/11	Limite de Quantificação	Produto Comercial	
			Dosagem Princípio ativo	Dosagem Produto Comercial
2,4-D	*4 µg	0,05 µg.L ⁻¹	0,127 mg.L ⁻¹	0,322 mg.L ⁻¹
Clorpirifós	**30 µg	0,10 µg.L ⁻¹	0,200 mg.L ⁻¹	0,416 mg.L ⁻¹

* 2,4-D: VMP, Artigo 15º da Resolução CONAMA 357 de 17 de Março de 2005, Classe 2, Águas Doces, Orgânicos, (proteção de organismos aquáticos). pH 6,8 tampão fosfato. ** Clorpirifós oxon + Clorpirifós oxon: VMP, Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011.

Seleção dos oxidantes

Os oxidantes definidos para aplicação neste estudo foram o cloro e o dióxido de cloro. Por sua facilidade de aplicação e baixo custo, o cloro é utilizado atualmente como agente oxidante e desinfetante na ETA de Carapina e neste sentido, seu desempenho foi comparado a de outro oxidante, o dióxido de cloro (EH = 1,95 V, em meio ácido), selecionado por ter potencial padrão de oxidação superior ao cloro (EH = 1,36 V, em meio ácido). Possui residual relativamente persistente e ao contrário do cloro, geralmente forma pequenas quantidades de compostos organo-halogenados.

Seleção do carvão ativado granular

O carvão granular utilizado neste trabalho é de origem mineral betuminoso produzido a partir de matéria-prima selecionada ativada com vapor, marca Brascarbo.

O GAC betuminoso foi selecionado com base em estudo anterior desenvolvido na CESAN em colunas de adsorção com amostras de carvão ativado granular oriundos das matérias primas casca de coco e betuminoso. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência dos dois tipos de GAC na remoção de COT da água bruta do rio Santa Maria da Vitória. O GAC betuminoso apresentou maior eficiência na remoção de COT embora tenha requerido maior tempo de contato do que o tipo de casca de coco testado.

A Tabela 2 apresenta algumas características do carvão ativado granular betuminoso utilizado no estudo.

Tabela 2. Características do Carvão Ativado Granular Betuminoso utilizado na IP

Umidade ao embalar (%), máx.	8
Massa Específica (g/cm ³)	0,50 ± 0,05
Nº de Abrasão ASTM, mín.	80
pH	Alcalino
Cinzas Totais (%), máx.	9
Dureza (%), mín.	90
Granulometria	0,605 – 1,200 mm
Área específica (m ² .g ⁻¹)	950
Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,272
Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,164
Índice de Azul de Metileno (mg.g ⁻¹)	170
Nº de Iodo (mg.g ⁻¹)	850
Coeficiente de uniformidade (máx.)	1,9

De acordo com as características relacionadas na Tabela 2, o carvão ativado granular betuminoso utilizado neste estudo, apresenta índice de azul de metileno 170 mg.g⁻¹, parâmetro que fornece a mesoporosidade do carvão e nº de Iodo 850 mg.g⁻¹, grandeza que se relaciona com a adsorção de compostos com pequena massa molecular. As irregularidades na superfície do carvão ativado granular betuminoso confere maior área de adsorção.

Estudo de tratabilidade da água

O estudo de tratabilidade foi conduzido em bancada, no Laboratório da ETA de Carapina, utilizando-se um equipamento de reatores estáticos ou Jar Test (marca Nova Ética), contendo seis jarros de dois litros cada. A partir da avaliação dos resultados, foi possível definir a dosagem ótima dos oxidantes, coagulante e pH para a água de estudo. Os Ensaio realizados foram estudo de tratabilidade da água bruta contaminada com 2,4-D e clorpirifós, demanda dos oxidantes e construção de diagramas de coagulação.

Estudo em escala piloto (IP)

A instalação piloto (IP) de tratamento de água existente junto à ETA da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), foi projetada em três níveis (patamares), sendo que no terceiro ficaram instalados os tanques de solução de produtos químicos, os dosadores de nível constante, bombas dosadoras, tanque de contato da pré oxidação e aparelho de medição de vazão de água bruta. No pavimento intermediário encontravam-se as seguintes unidades: caixa de chegada de água pré oxidada, dispositivos hidráulicos de

mistura rápida e dispersão de soluções, três câmaras de floculação mecanizadas, bombas dosadoras e instrumentos de controle de rotação dos motores para cada câmara de floculação. No pavimento térreo, estavam as seguintes unidades: um decantador de fluxo vertical de alta taxa, dois filtros rápidos de gravidade de dupla camada (areia e antracito), uma coluna de carvão ativado e um tanque de contato.

As Figuras 1 e 2 apresentam uma visão geral da instalação piloto (IP), detalhes do tanque de contato da pré-oxidação e abrigo das bombas dosadoras.



Figura 1- Visão geral da IP



Figura 2- Visão geral da IP

Legenda:

- 1 - Tanque de Sulfato de Alumínio; 2 - Tanque de suspensão de Cal; 3 - Dosador de nível constante;
- 4 - Floculadores; 5 - Decantador; 6 - Filtros Rápidos; 7 - Coluna GAC;
- 8 - Tanque de Contato Desinfecção

O layout da IP e seus principais componentes podem ser visualizados na Figura 3.

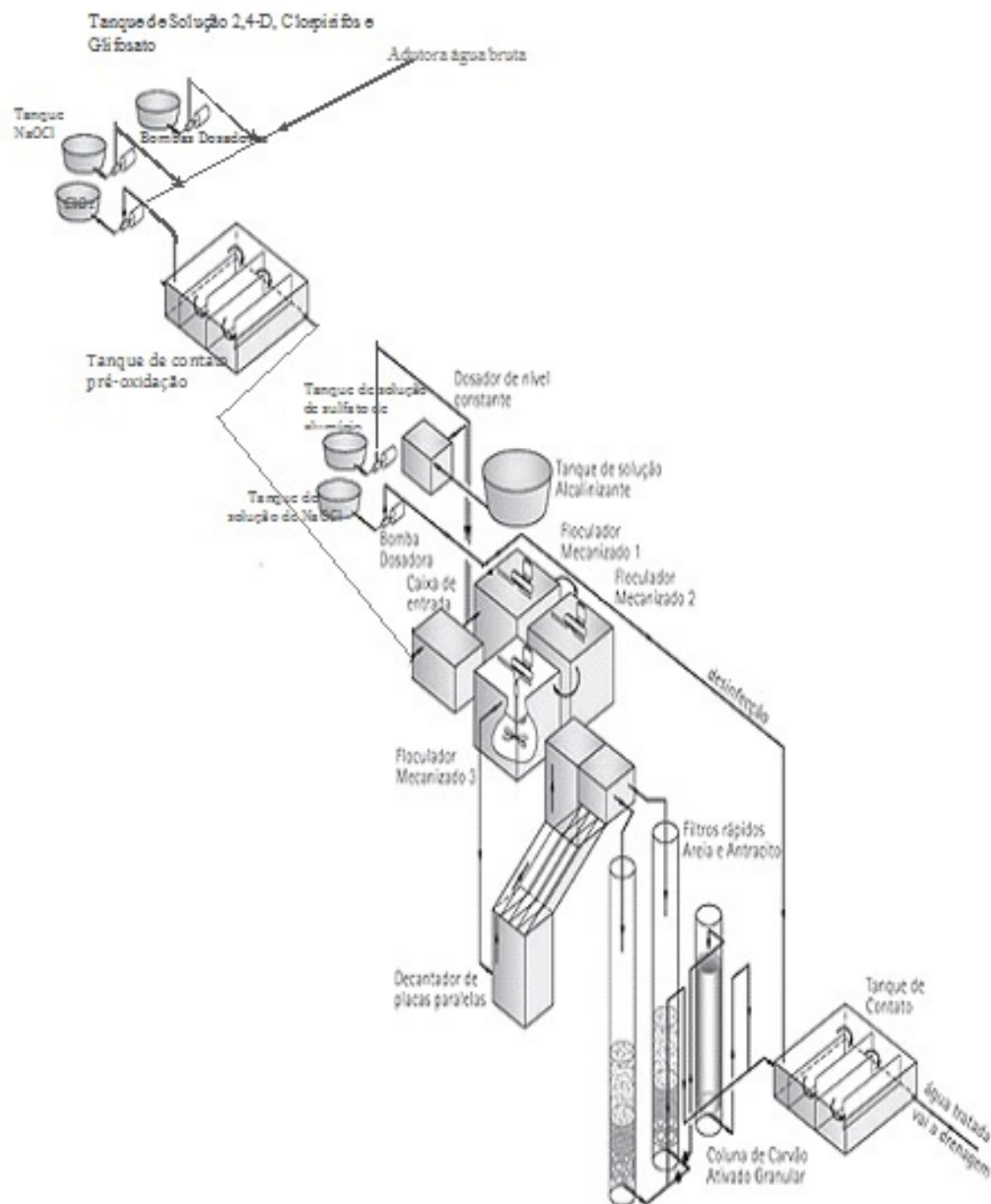


Figura 3. Layout da IP

Para avaliação da remoção de 2,4-D, 2,4-DCP, clorpirifós e clorpirifós- Oxon, o tratamento na IP foi realizado com as seguintes rotas:

Rota 1

Contaminação da água bruta com 2,4-D e clorpirifós, oxidação com cloro, seguida por tratamento convencional, a adsorção em GAC e desinfecção com hipoclorito de sódio.

Rota 2

Contaminação da água bruta com 2,4-D e clorpirifós, oxidação com dióxido de cloro seguido por tratamento convencional, a adsorção em GAC e desinfecção com hipoclorito de sódio.

Metodologia Analítica

Durante os ensaios em bancada e operação da Instalação Piloto foram realizadas coletas de amostras da água de estudo para análise dos parâmetros de controle. Os ensaios foram realizados em conformidade ao Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (APHA, 21^a edição, 2005).

Para o Teste de Ames foi adotado o método OECD - Orientação para ensaios de produtos químicos Método 471 "Mutações Reversas Bacterianas Test".

Quadro 1. Frequência de coleta de amostras para análise na IP, metodologia utilizada e LD

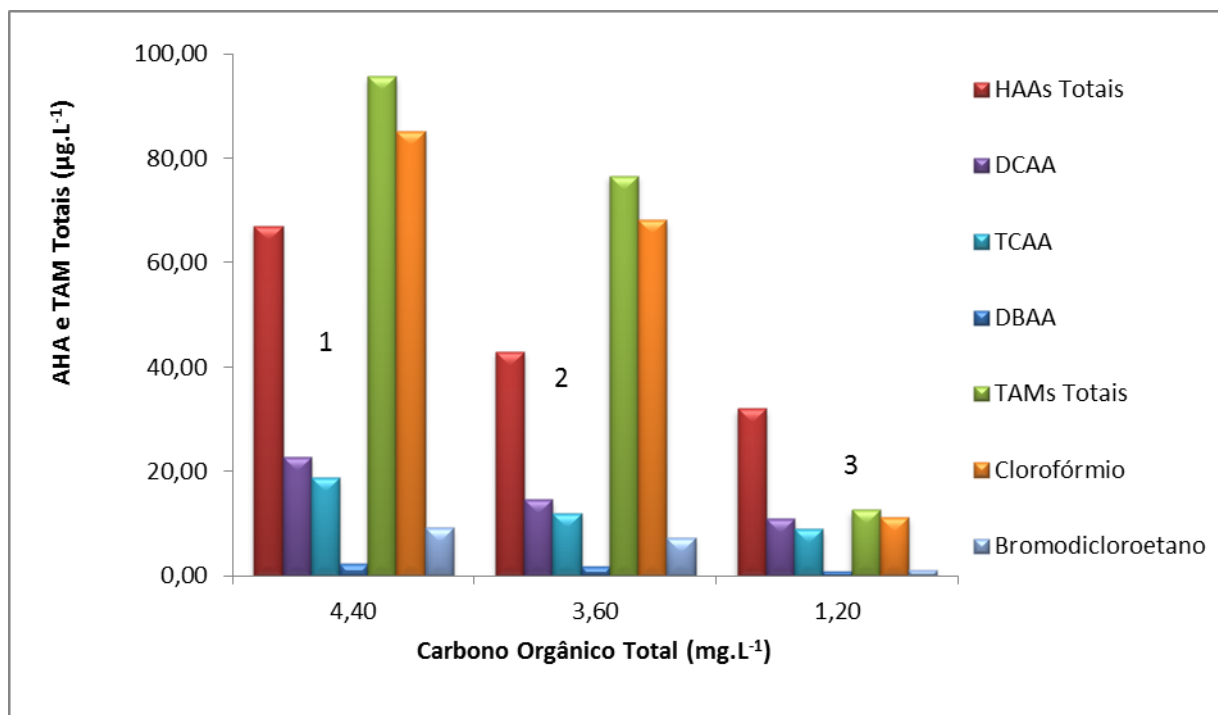
Parâmetro	Nº Amostras Analisadas		Método Referenciado (APHA et al., 2005)	Limite Detecção (LD)
	Água Bruta	Água Tratada		
Ácidos Haloacéticos Totais (mg/L)	-	5	552.3	0,033*
Trihalometanos Totais (µg/L)	-	5	524.2 Mod.	0,3*
2,4-D (µg/L)	6	24	8270 D, Mod.	0,05*
2,4,5-T (µg/L)	6	24	8081 B, Mod.	0,05*
2,4-DCP (µg/L)	6	24	8041 A	0,05*
Clorpirifós (µg/L) + Clorpirifós-oxon (µg/L)	6	24	8270 D	0,1*
clorato (mg ClO ₃ ⁻ /L)	-	5	300.1 B	0,01
clorito (mg ClO ₂ ⁻ /L)	-	5	300.1B	0,01
Cor aparente (uH)	290	360	2120 C	1
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	12	96	5310 B	1

RESULTADOS

Verificação da formação de subprodutos de desinfecção, Trihalometanos (TAM) e Ácidos Haloacéticos (HAA), na Instalação Piloto (IP)

Para a verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT em diferentes etapas do tratamento da água bruta contaminada com mistura de 2,4-D e Clorpirifós (1,0 mg.L⁻¹) na IP (**Rota 1**), com

Tratamento convencional (TC), 18 mg.L⁻¹ Al₂(SO₄)₃ e pH 6,70) associado à pré oxidação com cloro, adsorção em GAC. Foram coletadas amostras de água na saída dos filtros rápidos e da coluna de GAC na Instalação Piloto e dosado 5 mg.L⁻¹ de NaOCl, com tempo de contato 24 horas. Decorrido este tempo, as amostras foram preservadas e analisadas. As figuras 4 e 5 apresentam os resultados obtidos.



Etapas do Tratamento na IP (Rota 1)	COT (mg.L ⁻¹)	HAA (µg.L ⁻¹)	TAM (µg.L ⁻¹)
1 Água Bruta+agrotóxicos+NaOCl	4,40	67,00	95,70
2 Agrotóxicos+cloro+TC+NaOCl	3,60	43,00	76,60
3 Agrotóxicos+cloro+TC+GAC+NaOCl	1,20	< LQ	12,60

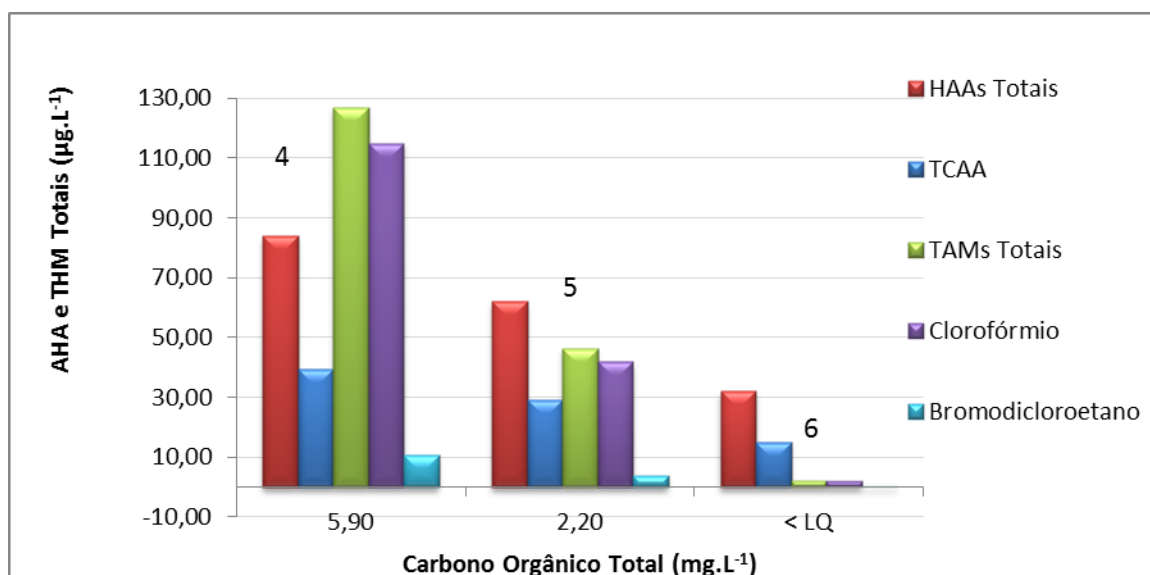
Figura 4. Verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT na sequencia de tratamento 2.1

Nota 1 VMP Ácidos Haloacéticos Total (HAA): 0,08 mg.L⁻¹(Portaria MS nº 2.914/2011);VMP

Trihalometanos Total (TAM): 0,1mg.L⁻¹ (Portaria MS nº 2.914/2011)

LQ (COT): 1,00 mg.L⁻¹, LQ (HAA): 0,033 mg.L⁻¹, LQ (TAM): 0,0003 mg.L⁻¹

A Figura 5 apresenta os resultados da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT em diferentes etapas do tratamento da água bruta contaminada com mistura de 2,4-D e Clorpirifós (1,0 mg.L⁻¹) na IP (Rota 2), com Tratamento convencional (TC), 24 mg.L⁻¹ Al₂(SO₄)₃ e pH 6,30) associado à pré oxidação com dióxido de cloro, adsorção em GAC e desinfecção com 5 mg.L⁻¹ de NaOCl e tempo de contato 24 horas.



Etapas do Tratamento na IP (Rota 2)	COT (mg.L ⁻¹)	HAA (µg.L ⁻¹)	TAM (µg.L ⁻¹)
4 Água Bruta+agrotóxicos+NaOCl	5,90	84,00	127,00
5 Agrotóxicos+dióxido de cloro+TC+NaOCl	2,20	62,00	46,40
6 Agrotóxicos+ dióxido de cloro+TC+GAC+NaOCl	< LQ	< LQ	2,32

VMP Ácidos Haloacéticos Total (HAA): 0,08 mg.L⁻¹(Portaria MS nº 2.914/2011);VMP Trialometanos Total (TAM): 0,1mg.L⁻¹ (Portaria MS nº 2.914/2011)

LQ (COT): 1,00 mg.L⁻¹, LQ (HAA): 0,033 mg.L⁻¹, LQ (TAM): 0,0003 mg.L⁻¹

Figura 5. Verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT na sequencia de tratamento 3.1, Rota 2

Os resultados indicam que ao contrário do cloro, o dióxido de cloro quando oxida a matéria orgânica presente na água, possibilita a formação de menos subprodutos halogenados. Na **Rota 2** (pré-oxidação da água bruta fortificada com 1,0 mg.L⁻¹ de agrotóxicos com 1,2 mg ClO₂ L⁻¹, 20 min de tempo de contato, seguida de TCC), foi verificada a redução de 60 % na formação de Trialometanos Totais, de 26% para Ácidos Haloacéticos Totais e redução em 60% da concentração de COT, enquanto que para a **Rota 1** (pré-oxidação da água bruta fortificada com 1,0 mg.L⁻¹ de agrotóxicos com 3,0 mg Cl L⁻¹, 20 min de tempo de contato, seguida de TCC), foi verificada a redução de 20 % na formação de Trialometanos Totais, de 35% para Ácidos Haloacéticos Totais e redução em 18% da concentração de COT. As etapas 3 e 6 de tratamento apresentaram eficiências similares na remoção de HAA e COT o que pode ser explicado pela adsorção das substâncias precursoras na coluna de GAC. Enquanto a prevaleceu diferença significativa entre concentração de TAM total ao final das etapas 4 e 5. Entre as formas de TAMs presentes, prevaleceram o clorofórmio e bromodichloroetano nas duas rotas de tratamento (pré-oxidação com cloro (Rota 1) e dióxido de cloro (Rota 2). Enquanto que os ácidos haloacéticos predominantes na água tratada segundo a Rota 1, foram os ácidos dicloroacético e tricloroacético e em menor concentração o ácido dibromoacético. No tratamento com a Rota 2 predominou o ácido tricloroacético.

Em Paschoalato (2005) o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação de águas com substâncias húmicas, indicou menor formação dos subprodutos da desinfecção. Após 6 horas de tempo de contato, a quantidade de Ácidos Haloacéticos formados resultou superior à de Trialometanos, verificando-se que as concentrações de todos os subprodutos pesquisados aumentaram em função do tempo de contato.

A partir dos resultados observa-se que a coagulação operada em pH abaixo de 6,5 permite tanto a otimização da remoção de turbidez, mas também de COT incluindo-se aí a matéria orgânica natural (MON) e os agrotóxicos estudados.

O carvão ativado granular foi eficiente na remoção do COT. Entretanto, no caso de águas naturais com teores de COT > 2,00 mg.L⁻¹, poderá haver necessidade de maior frequência na regeneração do carvão ativado granular, para manutenção desta eficiência.

Formação de Clorito e Clorato

A média dos resultados do monitoramento de clorito e clorato em amostras coletadas na saída do filtro rápido foi de 0,44 e 0,31 mg.L⁻¹ respectivamente. Na saída do tratamento, após o filtro de GAC, os resultados encontrados foram abaixo ou muito próximos ao LQ, demonstrando assim que a dosagem de dióxido de cloro e o cálculo de demanda foram adequados para a água de estudo.

Remoção dos contaminantes orgânicos

Tabela 3. Resultados do estudo do tratamento de água contaminada com 2,4-D: pre-oxidação com ClO₂ 1.2 mg L⁻¹ e 3 mg Cl L⁻¹ associado ao tratamento convencional e adsorção em GAC

Ponto de Coleta	2,4-D (µg.L ⁻¹)
Água Bruta Contaminada	127,0
Pre-Oxidação ClO ₂ (PO ClO ₂) + Tratamento Convencional (TCV)	97,0
Pre-Oxidação ClO ₂ + Tratamento Convencional +GAC	< LQ
Pre-Oxidação PO Cl ₂ (PO Cl ₂) + Tratamento Convencional	125,0
Pre-Oxidação Cl ₂ + Tratamento Convencional +GAC	< LQ

Tabela 4. Resultados do estudo do tratamento de água contaminada com Clorpirifós: pre-oxidação com ClO₂ 1.2 mg L⁻¹ e 3 mg Cl L⁻¹ associado ao tratamento convencional e adsorção em GAC

Ponto de Coleta	Clorpirifós (µg.L ⁻¹)
Água Bruta Contaminada	200,0
Pre-Oxidação ClO ₂ (PO ClO ₂) + Tratamento Convencional (TCV)	130,4
Pre-Oxidação ClO ₂ + Tratamento Convencional +GAC	19,6
Pre-Oxidação PO Cl ₂ (PO Cl ₂) + Tratamento Convencional	131,4
Pre-Oxidação Cl ₂ + Tratamento Convencional + GAC	1,1

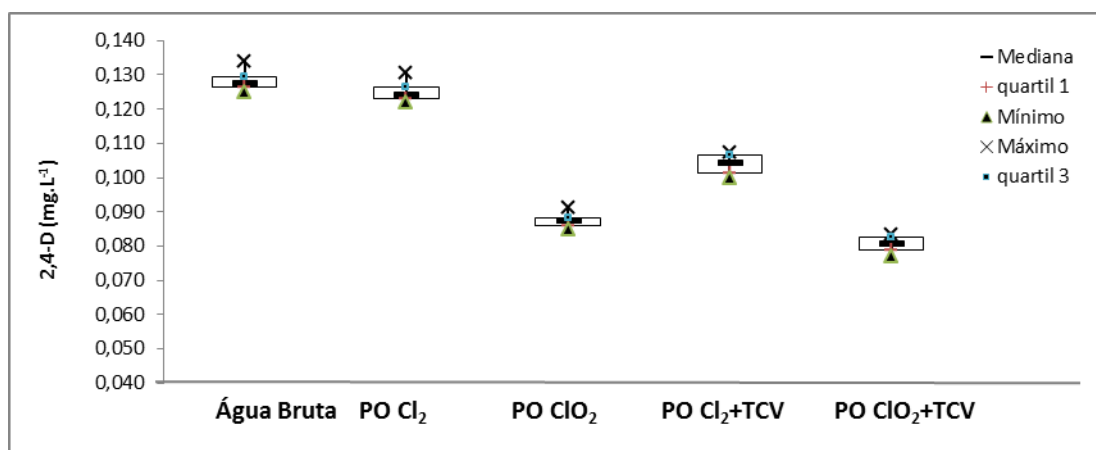


Figura 5. Remoção de 2,4-D

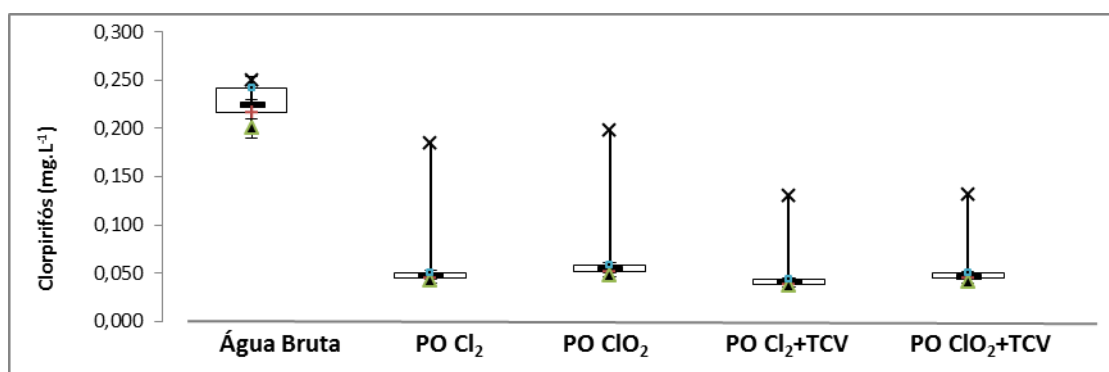


Figura 6. Remoção de Clorpirifós ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Das 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (GAC), apenas uma apresentou resultado acima do limite de quantificação: 0,020 mg.L⁻¹.

3.4 Cinética de adsorção do GAC

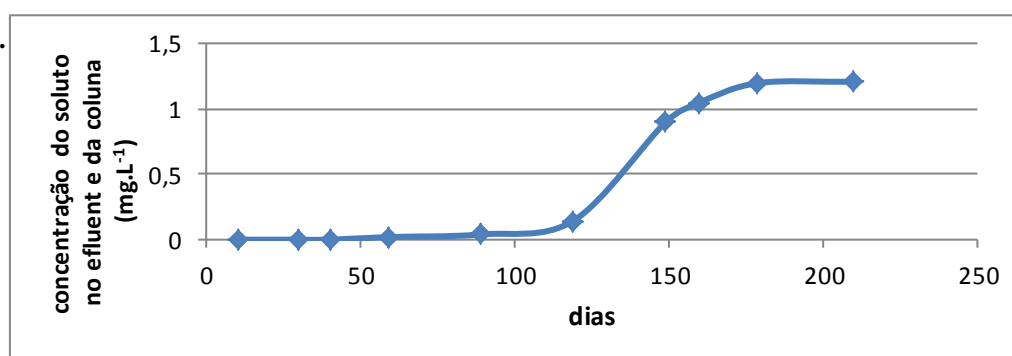


Figura 7. Cinética de Adsorção dos agrotóxicos estudados em coluna de GAC

Conforme apresentado na Figura 7, a cinética de adsorção dos agrotóxicos testados foi monitorada até atingir o estado de equilíbrio. Concentrações dos agrotóxicos na saída da coluna de GAC para $t > 119$ foram próximos a

zero. O ponto de ruptura ($t = 149$) é definido como o momento em que clorpirifós é detectado na saída da coluna.

O tempo de exaustão, $t = 179$ correspondeu à concentração de $1,14 \text{ mg L}^{-1}$ cerca 95% de concentração do controle.

Resultados do Teste AMES

As amostras coletadas durante a pesquisa, não apresentaram atividade mutagênica de acordo com o Teste AMES.

4 CONCLUSÃO

Os melhores resultados sob as condições de teste para a remoção dos contaminantes orgânicos foram:

4.1 2,4-D + 2,4- DCP

Os resultados do presente estudo indicam que o dióxido de cloro foi mais efetivo do que o cloro na oxidação do 2,4-D e de seu produto de degradação o 2,4-DCP. A adsorção em GAC foi efetiva na remoção da concentração remanescente do tratamento convencional.

4.2 Clorpirifós + Clorpirifós-oxon

O tratamento convencional apresentou baixa eficiência (23%), tornando evidente que dependendo da concentração de Clorpirifós presente e da qualidade da água bruta, o tratamento convencional não seria adequado para a remoção do agrotóxico, sendo necessário incluir outros processos de tratamento tais como adsorção em CAG e ou separação em membranas, para remoção próxima a 100%.

Compostos orgânicos hidrofóbicos, de baixo peso molecular com grupos funcionais ácidos (por exemplo, carbonila e grupos funcionais carboxílicos), ou compostos de alto peso molecular são potencialmente removidos pelo processo de coagulação / floculação (USEPA, 2011a).

A adsorção em carvão ativado granular (CAG) demonstrou ser eficaz na remoção de 2,4-D na dosagem aplicada ($127 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), tanto para o processo de tratamento com a Rota 1 (pré-oxidação com cloro) como com a Rota 2 (pré-oxidação com dióxido de cloro), concluindo que a coluna de adsorção apresentou capacidade de sorção tanto para os princípios ativos quanto para os compostos gerados nas etapas de tratamento, clorito, clorato, TAM, HAA, COT e produtos da degradação do 2,4-D e Clorpirifós remanescentes na água afluenta à coluna de GAC.

4.3 Formação de TAM e HAA

Os valores encontrados na água tratada para TAM e HAA com as duas rotas (Cl_2 e ClO_2) apresentaram-se abaixo do VMP na Portaria 2914/2011

A formação de Trihalometanos total foi menor com ClO_2 (redução de 63% TAM) do que com ($\text{Cl}_2 = 20\%$). Com predominância na formação de clorofórmio (91%) e bromodicloroetano nas duas rotas

HAA apresentou pequena diferença entre os oxidantes estudados, para ClO_2 (26%) e para Cloro (35%), embora tenham diferido nas formas predominantes de HAA: na pré oxidação (PO) com Cloro predominaram os ácidos dicloroacético (34%), tricloroacético (28%) e dibromoacético. Na PO com ClO_2 , a forma predominante foi o ácido tricloroacético (47%). Portanto: Quando se pretende reduzir o nível de subprodutos halogenados gerados nos processos de oxidação com Cloro, o Dióxido de Cloro poderá ser uma boa alternativa ao Cloro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AATSE, RADCLIFFE, J. "Pesticide Use in Australia". Australian Academy of Technological Sciences and Engineering, Canberra, 2002.
2. BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria 2914, 2011.
3. COELHO, E.R.C.; DI BERNARDO, L. Avaliação da filtração lenta em leito de areia e carvão ativado granular e da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica, microrganismos e Atrazina. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2003, Joinville. Anais. Joinville, 2003, CD-ROM.
4. DUIRK, S. J.; TARR, C.; COLLETTE, T.W. Clorpirifos Transformação por cloro aquoso na presença de brometo e Matéria orgânica Natural - J. Agric. Food Chem. , vol.56, nº4, p. 1328-1335, 2008.
5. OECD, Guideline for Testing of Chemicals. Method 471 "Bacterial Reverse Mutation Test", 1997.
6. PASCHOALATO, C.F.P.R. Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas. Tese de doutorado, 154p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2005.
7. RICHARDSON, S.D.; THRUSTON, A.D.; COLLETTE, T.W.; PATTERSON, K. S.; LYKINS, B. W.; MAJETICH, G.; ZHANG, Y. Multispectral Identification of Chlorine Dioxide Disinfection Byproducts in Drinking Water, Environ. Sci. Technol., v. 28, n.4: p. 592-599, 1994.
8. USEPA. United States Environment Protection Agency; The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA). Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs, Washington, 2011.