

## Artigo Técnico

# Presença e remoção de atrazina, desetilatrazina, desisopropilatrazina e desetilhidroxiatrazina em instalação piloto de ozonização e filtração lenta

*The presence and the removal of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and deethylhydroxiatrazine in a pilot plant consisted of ozonation and slow sand filtration*

Edumar Ramos Cabral Coelho<sup>1</sup>, Luiz Di Bernardo<sup>2</sup>

## RESUMO

Os agrotóxicos, quando utilizados no meio ambiente, sofrem transformações bióticas e abióticas, gerando subprodutos com toxicidade maior ou semelhante ao agrotóxico de origem. No presente estudo foi investigada a dinâmica da presença de atrazina e seus produtos de degradação clorados, desisopropilatrazina e desetilhidroxiatrazina, na oxidação com ozônio, na filtração lenta em areia e na associação dos dois processos em instalação piloto. Foram estudadas as doses de ozônio de 0,9, 1,6 e 2,8 mg.L<sup>-1</sup> para concentração de atrazina no afluente, variando de 30 a 79 µg.L<sup>-1</sup>. Para dose de ozônio de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, a concentração de atrazina foi inferior a 2 µg.L<sup>-1</sup>; no entanto, ocorreu formação de subprodutos em concentração superior a 3 µg.L<sup>-1</sup>. Na filtração lenta, não ocorreu redução da concentração de atrazina. Quando precedida da ozonização, para dose de 1,6 mg.L<sup>-1</sup>, a concentração de atrazina foi inferior a 2 µg.L<sup>-1</sup> e atendeu ao valor máximo permitido pela Portaria MS 2.914/2011; entretanto, a concentração de subprodutos foi superior a 18 µg.L<sup>-1</sup>. Para dose de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, o valor de atrazina no efluente filtrado foi inferior a 0,1 µg.L<sup>-1</sup>, porém a somatória dos subprodutos clorados foi igual a 3,7 µg.L<sup>-1</sup>, ocorrendo comprometimento sanitário do efluente filtrado. A avaliação da remoção da atrazina em processos que utilizam a ozonização deve sempre estar associada ao monitoramento dos subprodutos clorados, principalmente o desetilatrazina, considerando que ocorre formação desses em concentração superior à da atrazina, produzindo água para abastecimento com elevado risco sanitário, e esses não constam da Portaria MS 2.914/2011.

**Palavras-chave:** atrazina; desetilatrazina; desisopropilatrazina; desetilhidroxiatrazina; ozonização; filtração lenta.

## ABSTRACT

Pesticides suffer biotic and abiotic transformations when used in the environment, generating byproducts with toxicity greater than or similar to the original pesticide. In this study the dynamics of the presence of atrazine and its degradation products and chlorinated deisopropylatrazine and deethylhydroxiatrazine oxidation with ozone, in the slow filtration and the association of the two processes in pilot plant were investigated. Ozone dose of 0.9, 1.6 and 2.8 mg.L<sup>-1</sup> were studied for atrazine in the influent concentration ranging 30 a 79 µg.L<sup>-1</sup>. For ozone dose of 2.8 mg.L<sup>-1</sup> atrazine concentration was less than 2 µg.L<sup>-1</sup>; however, formation of byproducts occurred at a concentration greater than 3 µg.L<sup>-1</sup>. In slow sand filtration only, there was no reduction in the concentration of atrazine. When preceded by ozonation, dose of 1.6 mg.L<sup>-1</sup>, the concentration of atrazine was less than 2 µg.L<sup>-1</sup> and met the maximum value allowed by the Portaria 2.914/2011; however, the concentration of byproducts was over 18 µg.L<sup>-1</sup>. For ozone dose of 2.8 mg.L<sup>-1</sup>, atrazine value in the filtered effluent was less than 0.1 µg.L<sup>-1</sup>, but the sum of chlorinated byproducts was equal to 3.7 µg.L<sup>-1</sup>. The assessment of the removal of atrazine in processes using ozonation should always be associated with the monitoring of chlorinated byproducts, especially deethylatrazine considering that: there is formation of those in higher concentration of atrazine producing water supply with a high health risk and those not included in Portaria MS 2.914/2011.

**Keywords:** atrazine; deethylatrazine; deisopropylatrazine; deethylhydroxiatrazine; ozonation; slow sand filtration.

<sup>1</sup>Engenheira civil. Doutora em Hidráulica e Saneamento. Professora do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) – Vitória (ES), Brasil.

<sup>2</sup>Engenheiro civil. Doutor em Hidráulica e Saneamento. Professor colaborador da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Edumar Ramos Cabral Coelho – Rua Alvim Borges da Silva, 168 – Jardim Camburi – 29090-300 – Vitória (ES), Brasil – E-mail: edumar.coelho@ufes.br

**Recebido:** 25/03/15 – **Aceito:** 12/08/16 – **Reg. ABES:** 147638

## INTRODUÇÃO

A atrazina (ATZ) é um herbicida da classe clorotriazina de uso extensivo no mundo, encontrada no meio ambiente especialmente em bacia hidrográfica com desenvolvimento acentuado da cultura de cana-de-açúcar e em sistemas de abastecimento de água. No meio ambiente, a ATZ está sujeita a processos de degradação bióticos e abióticos tais como fotólise, hidrólise e biodegradação, incluindo a desalquilação, descloração e clivagem do anel.

Os subprodutos da ATZ mais encontrados no meio ambiente são: desetilatrastina (DEA), desisopropilatrastina (DIA), didequilatrastina (DDA), desetilhidroxiatrastina (DEHA) e hidroxiatrastina (HA), sendo o primeiro o mais encontrado em mananciais superficiais e subterrâneos (LOSS & NIESSNER, 1999).

Em razão de suas características recalcitrantes, a ATZ tende a dissipar-se no meio ambiente e foi encontrada em mananciais em concentrações de até 90 µg.L<sup>-1</sup>. Seus subprodutos organoclorados, DEA e DIA, foram encontrados em concentrações de 2,76 e 0,48 µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o DEHA, foram encontrados valores de até 0,97 µg.L<sup>-1</sup> (BOTTONI *et al.*, 2013; DORES *et al.*, 2008; GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001; JIANG *et al.*, 2006; VERSTRAETEN *et al.*, 2002).

No Brasil, a ATZ é aplicada no controle de ervas daninhas e é registrada para culturas de algodão, cana-de-açúcar, milho, café, cacau, banana, abacaxi, soja, seringueira e sisal, tendo sido verificada concentração de 9,33 µg.L<sup>-1</sup> em mananciais superficiais (MOREIRA *et al.*, 2012). A presença do DEA já foi comprovada, também, em concentração de 0,69 µg.L<sup>-1</sup> (DORES *et al.*, 2008).

As estruturas químicas das s-triazinas, da ATZ e dos produtos de degradação DEA, DIA e DEHA são mostradas na Tabela 1, considerando as posições dos radicais R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> de cada composto.

A ATZ e seus subprodutos clorados apresentam o mesmo perfil toxicológico e modo de ação no sistema neuroendócrino e no reprodutivo (FRIEDMANN, 2002; GIBSON & KOIFMAN, 2008; MNIF *et al.*, 2011, WHO, 2010). Segundo Hayes *et al.* (2010), a ATZ, como disruptor endócrino, pode interferir na feminização de anfíbios em concentrações próximas a 0,25 µg.L<sup>-1</sup>. Já Suzawa e Ingraham (2008) verificaram alteração hormonal em células de mamíferos.

Enquanto o nível máximo de contaminação para ATZ tem sido estabelecido nos padrões de potabilidade, seus produtos de degradação ainda não estão incluídos em alguns deles. Na Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), o valor máximo permitido para ATZ é de 2 µg.L<sup>-1</sup> e não existe limite estabelecido para os subprodutos. No Canadá, foi estabelecido o valor de 5 µg.L<sup>-1</sup> para ATZ e subprodutos. A *European Community Drinking Water Directive* (EUROPEAN COMMISSION, 1998) estabeleceu limite individual para agrotóxicos de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> e para o somatório de agrotóxicos, incluindo os subprodutos, o limite de 0,5 µg.L<sup>-1</sup> em águas de abastecimento.

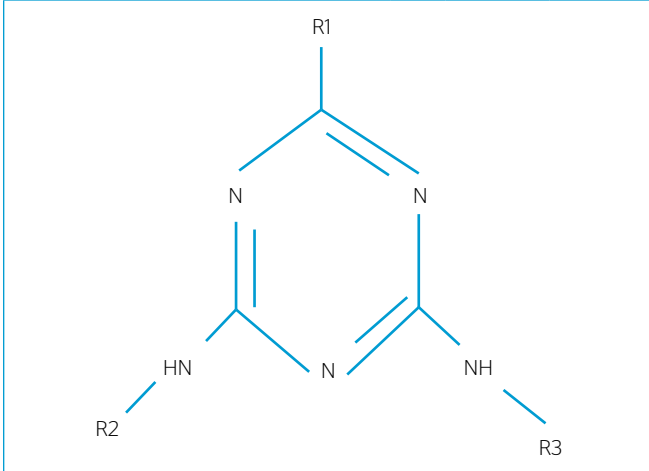
Quanto aos processos de tratamento de água para abastecimento público, a coagulação, filtração rápida e cloração não são eficientes na

remoção de ATZ e seus subprodutos. Existem referências da ATZ em concentração superior a 2 µg.L<sup>-1</sup> e dos subprodutos DEA e DIA em concentração superior a 0,5 µg.L<sup>-1</sup> (JIANG *et al.*, 2006; SINCLAIR *et al.*, 2010). Segundo WHO (2010), as tecnologias que podem ser efetivas na remoção de ATZ incluem carvão ativado, membranas, ozonização, oxidação avançada, biofiltração ou a associação desses.

A filtração lenta tem se apresentado como tecnologia eficiente para remoção de bactérias e vírus, microcistinas, alguns agrotóxicos e fármacos (BAUER *et al.*, 2011; BOURNE *et al.*, 2006; HO *et al.*, 2006; WOUNDNEH; LLOYD; STEVENSON, 1996; BENNER *et al.*, 2013). Pesquisadores relataram remoção de ATZ na filtração lenta entre 24 e 52% para concentração no afluente, variando entre 0,33 e 200 µg.L<sup>-1</sup>, com formação de DEA e DEHA na água filtrada (FOSTER; RACHWAL; WHITE, 1991; VARGHA *et al.*, 2005). A eficiência da filtração lenta em remover microcontaminantes orgânicos pode ser aumentada com o uso da pré-ozonização (biofiltração) (SIDDIQUI; AMY; MURPHY, 1997; DONG *et al.*, 2015).

A oxidação da ATZ pelo ozônio é decorrente de reações paralelas, que variam em função da qualidade da água bruta e das condições de ozonização. Kearney *et al.* (1988) identificaram 10 subprodutos da ozonização da ATZ em água destilada com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> para tempo de contato de 120 min. Os primeiros subprodutos formados foram DEA

Tabela 1 - Estrutura química dos compostos.



Composto	Fórmula	R1	R2	R3
Atrazina (ATZ) 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Desetilatrastina (DEA) 2-cloro-4-amino-6-etilamino-1,3,5-triazina	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	H	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Desisopropilatrastina (DIA) 2-cloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazina	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
Desetilhidroxiatrastina (DEHA) 2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>5</sub>	OH	H	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

e DIA, com maior formação do DEA. Os autores observaram também que, para os valores de pH 6,5 e 8,0, não foi observada nenhuma diferença na degradação de ATZ, mas houve diferença nos tipos de subprodutos formados. Lambert, Graham e Crikk (1996) verificaram, para dose de ozônio consumida de 1,0, 2,0 e 3,1 mg.L<sup>-1</sup>, que a remoção de ATZ foi de 35, 48 e 70%, respectivamente (para concentração inicial de 2 µg.L<sup>-1</sup>).

Broséus *et al.* (2009) estudaram remoção do DEA (concentração afluente de 0,057 µg.L<sup>-1</sup>) e do DIA (concentração afluente de 0,23 µg.L<sup>-1</sup>) com dosagem de ozônio de 2,0 mg.L<sup>-1</sup>, e encontraram remoção de 87% para o DIA e nenhuma remoção para o DEA na ozonização de água filtrada de sistema de abastecimento de água de Quebec, Canadá.

O que se pôde observar nos trabalhos citados é que a ozonização pode reduzir a concentração de ATZ e, concomitante, ocorre a formação de subprodutos, podendo o DEA aparecer em concentração superior à da ATZ com toxicidade semelhante a essa, sendo necessário tratamento subsequente por filtração biológica ou adsorção (TEPUS; PETRINIC; SIMONIC, 2011).

Verstraeten *et al.* (2002) estudaram a remoção da ATZ, DEA, DIA e DEHA no sistema de tratamento de água de Lincoln (Nebraska, EUA), que incluía filtração em margem, ozonização (dosagem de 1,5 mg.L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 5,37 min.) e filtração em areia e pós-cloração. A remoção de ATZ variou de 35 a 62%, quando, no afluente, a concentração variou de 0,77 a 11,6 µg.L<sup>-1</sup>. DEA e DIA apareceram como subprodutos da ozonização, com aumento de suas concentrações em 8 e 3%, respectivamente.

A ocorrência de agrotóxicos e de seus produtos de degradação em mananciais e sistemas de tratamento de água para abastecimento tem sido constatada, e existem poucos estudos considerando a toxicidade do produto principal e dos produtos de degradação. Não obstante, o princípio da precaução requer a minimização da presença desses contaminantes químicos em águas para abastecimento público. Diante da constatação da presença de ATZ e subprodutos em mananciais superficiais; dos escassos dados sobre remoção de ATZ e subprodutos no processo de filtração lenta; da relativa remoção de ATZ e de subprodutos pela ozonização; da formação de subprodutos após a ozonização; da similaridade de toxicidade dos subprodutos clorados; e da perspectiva de inclusão dos subprodutos da ATZ em legislações futuras, o presente trabalho teve como objetivo discutir o efeito da dose de ozônio na formação e remoção da ATZ, DEA, DIA e DEHA, a eficiência da filtração lenta na remoção de ATZ, DEA, DIA e DEHA, e a capacidade da associação da ozonização e filtração lenta (biofiltração) na remoção de ATZ, DEA, DIA e DEHA.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Descrição da instalação piloto

O trabalho experimental foi realizado em uma instalação piloto constituída de unidade de ozonização seguida de filtração lenta para vazão de 1,7 L.min<sup>-1</sup>. O sistema de ozonização era constituído de uma unidade

geradora de ozônio e de coluna de ozonização. A água bruta recalçada seguia para a coluna de ozonização e, posteriormente, para a unidade de filtração lenta (ver esquema da Figura 1). A instalação piloto foi alimentada por recalque com água bruta proveniente de manancial superficial. Fazia parte também da instalação piloto o pré-tratamento da água bruta, constituído de pré-filtro dinâmico e pré-filtro vertical ascendente.

### Preparo e adição de atrazina

A solução de ATZ foi preparada a partir de uma formulação comercial com concentração (medida em laboratório) de 280 g.L<sup>-1</sup>. A solução foi preparada em recipiente com volume de 50 L abastecido com água proveniente de uma unidade de pré-filtração que fazia parte da instalação piloto e que era mantida em agitação por meio de dispositivo mecânico. A adição de ATZ era feita à montante da coluna de ozonização.

### Ozonização

A unidade geradora de ozônio tinha capacidade de produção de ozônio de 2 g.h<sup>-1</sup>. A coluna de ozonização foi confeccionada em acrílico com diâmetro de 100 mm, altura total de 4,5 m e altura de lâmina d'água de 4,0 m. A aplicação do ozônio era em contracorrente, com tempo de contato médio de detenção de 12 min. A parcela da dosagem de ozônio consumida foi determinada pela diferença entre a concentração de ozônio aplicada na fase gasosa e a soma da fase líquida com a de *off-gas*. Foram estudadas três condições de ozonização para dosagem de 0,9, 1,6 e 2,8 mg.L<sup>-1</sup>. A medida de ozônio na fase gasosa foi realizada por meio de um equipamento de UV (Afx® Instrumentation-In USA Incorporated – modelo HIS) e a medida de ozônio residual na fase líquida pelo método amperométrico (Dulcometer® Prominet – modelo OZS 05K2) e *off-gas* pelo método iodométrico (IOA, 1987).

### Filtração

A unidade de filtração lenta operou com taxa de 4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia e vazão de 1,4 L.min<sup>-1</sup>. As características do meio filtrante de areia eram: espessura de 0,70 m; tamanho efetivo de 0,25 mm; coeficiente de desuniformidade de 2,0 e grãos com tamanho entre 0,08 e 1,00 mm.

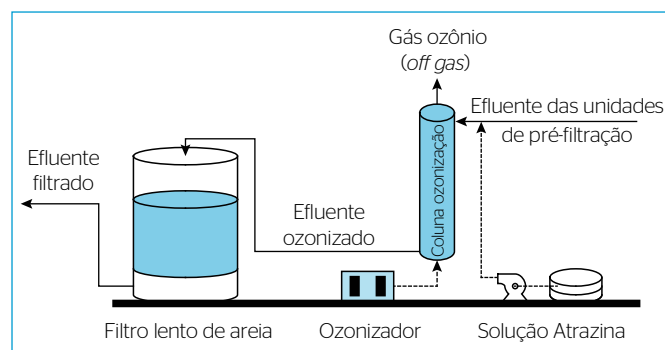


Figura 1 - Esquema da instalação piloto.

## Amostragem e parâmetros de controle

Os pontos de amostragem foram: afluente da coluna de ozonização e efluente da coluna de ozonização e do filtro lento de areia. Para cada dosagem de ozônio foram realizadas três coletas, com intervalo de cinco dias, para os pontos afluente e efluente à coluna de ozonização (afluente ao filtro lento) e efluente do filtro lento.

Os parâmetros utilizados para monitorar e medir a qualidade da água foram: cor verdadeira, absorvância-UV 254 nm, carbono orgânico dissolvido não purgável, oxigênio consumido, turbidez, coliformes totais e *Escherichia coli*. Para os outros pontos de amostragem, somente serão apresentados os parâmetros ATZ e seus metabólitos. A metodologia para análises e exames dos parâmetros mencionados está descrita em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

## Identificação e quantificação da atrazina e subprodutos

Os analitos ATZ, DEA, DIA e a DEHA foram obtidos pelo Dr. Ehrenstorfer, em Augsburg, Alemanha. A partir da solução estoque, foram preparadas as soluções para obtenção das curvas analíticas para os analitos pelo método da adição de padrão externo.

Para quantificação de ATZ e subprodutos nas amostras ambientais, foi realizada extração em fase sólida. Foi utilizado cartucho LC-18 (octadecyl-500mg/6mL) da Supelco. Após o condicionamento das colunas, era passado 500 mL de amostras através dos cartuchos, utilizando-se um sistema de manifold a vácuo com vazão de 8 a 10 mL.min<sup>-1</sup>. Em seguida, as colunas foram secas no vácuo por 5 min. Posteriormente, a eluição dos analitos foi feita com um volume de 5 mL de metanol, que era reduzido para 1 mL com gás nitrogênio, para posterior injeção em cromatógrafo.

A determinação dos compostos foi realizada utilizando Cromatógrafo Líquido (Shimadzu modelo SPD-6A), equipado com detector UV-Vis LC-9 A (HPLC-UV); Coluna C<sub>18</sub> (Shim-pack). Todas as determinações foram realizadas com detecção no comprimento de onda de 230 nm (comprimento de onda de absorção da ATZ e dos subprodutos). A elaboração das curvas para quantificação da ATZ e dos subprodutos foi realizada pelo método de padronização externa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A instalação piloto foi alimentada com água bruta de manancial superficial que, após passar por pré-tratamento, era direcionada para a coluna de ozonização e filtro lento. O presente trabalho tratou somente da eficiência do sistema na ozonização e filtração lenta. O filtro lento já havia operado por 437 dias com volume total de água tratada de 758,7 m<sup>3</sup>, com adição de ATZ à montante da coluna de ozonização. Essa condição permite avaliar a capacidade do filtro lento de remover os contaminantes ao longo do tempo. Após essa etapa, a carreira de filtração teve

duração de 72 dias, dividida em dois períodos. Assim, a operação durou, no total, 509 dias, obtendo um volume de água tratado de 758,7 m<sup>3</sup>.

Para avaliar a capacidade na remoção de ATZ e subprodutos, o filtro lento funcionou sem a pré-ozonização até o 29º dia. A pré-ozonização foi inserida no 30º dia de operação. Foram coletadas amostras à montante da coluna de ozonização (afluente à coluna de ozonização) e à jusante da coluna de ozonização nos dois períodos da carreira de filtração. As características do afluente encontram-se na Tabela 2.

Os produtos de degradação que aparecem no afluente estavam presentes na solução de preparo da ATZ. Kearney *et al.* (1988) só verificaram a estabilidade de ATZ no preparo da solução em pH superior a 8. O processo de ozonização foi avaliado com coleta das amostras à montante e à jusante da coluna de ozonização, sendo possível verificar a capacidade do ozônio em oxidar a ATZ, DEA, DIA e DEHA.

## Ozonização

A remoção de ATZ e dos subprodutos DEA, DIA e DEHA pela ozonização foi avaliada para dosagens de 0,9, 1,6 e 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, para tempo de contato de 12 min na coluna de ozonização. O decréscimo na concentração de ATZ ocorreu com aumento da dose de ozônio aplicada. Para dose de ozônio aplicada entre 0,9 e 1,6 mg.L<sup>-1</sup>, com concentração de ATZ no afluente entre 29,5 e 86,2 µg.L<sup>-1</sup>, os valores de ATZ no efluente ozonizado foram superiores a 2 µg.L<sup>-1</sup>, e a remoção variou entre 64 e 95%. Para dose de ozônio aplicada de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, com concentração no afluente entre 78,9 e 110,2 µg.L<sup>-1</sup>, a concentração máxima de ATZ no efluente final foi 1 µg.L<sup>-1</sup>, com remoção de 99%, enquadrando-se na Portaria MS 2.914/2011. Os valores medidos para ATZ podem ser visualizados no Gráfico 1. Os valores de remoção foram superiores aos apresentados por Lambert, Graham e Crikk (1996), Ormad *et al.* (2008) e Verstraeten *et al.* (2002).

Segundo Jiang e Adams (2006), a ATZ pode ser facilmente oxidada em pH 6,0 por via molecular para dosagens de ozônio entre 3,0 e

**Tabela 2 - Características do afluente.**

Características da água afluente	Valores (min.-máx.) Afluente ao filtro lento <sup>01</sup>	Valores (min.-máx.) Afluente a coluna de ozonização	Valores (min.-máx.) Afluente ao filtro lento <sup>02</sup>
Absorvância 254 nm (cm <sup>-1</sup> )	0,06 - 0,10	0,08 - 1,00	0,030 - 0,056
Cor verdadeira (uH)	26 - 59	20 - 59	14 - 43
Turbidez (uT)	7 - 18	7,2 - 18	6 - 11
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100 mL)	26 - 206	816 - 1986	Ausente
pH	6,6 - 8,6	6,6 - 8,0	6,7 - 7,4

<sup>01</sup>: Afluente ao filtro lento no período sem pré-ozonização; <sup>02</sup>: afluente ozonizado ao filtro lento.

5,0 mg.L<sup>-1</sup>. No presente trabalho, o pH variou entre 6,8 e 7,4, o que indica que a degradação da ATZ pode ter ocorrido pela via molecular.

Na Tabela 2, é possível também observar a influência da ozonização no decaimento da absorvância (máxima de 32%), cor verdadeira (máxima de 43%), turbidez (máxima de 14%) e *Escherichia coli* (ausência para todas as doses de ozônio de 0,9, 1,6 e 2,8 mg.L<sup>-1</sup>).

Os resultados da ozonização para os subprodutos da ATZ estão apresentados nas Figuras 3A para o DEA, 3B para o DIA, 3C para o DEHA e 3D para somatória dos subprodutos. A concentração de ATZ no afluente variou de 30 a 86 µg.L<sup>-1</sup>. Para todas as doses de ozônio ocorreu aumento na concentração de todos os subprodutos.

A eficiência de remoção da ATZ para dose de 0,9 mg.L<sup>-1</sup> foi de 64 a 82%, para dose de 1,6 mg.L<sup>-1</sup> foi de 84 a 95%, e para dose de 2,8 mg.L<sup>-1</sup> foi de 99%. As eficiências encontradas são superiores às encontradas por Lambert, Graham e Crikk (1996), para concentração de ozônio de 1,2 e 3,1 mg.L<sup>-1</sup>, explicadas pela diferença na concentração inicial que foi de 2 µg.L<sup>-1</sup>.

O principal subproduto formado foi o DEA, com decréscimo em sua formação com o aumento da dose de ozônio, em concentração superior à da ATZ quando a dose de ozônio foi superior a 1,6 mg.L<sup>-1</sup> (Gráfico 2A). O DIA apresentou o mesmo comportamento do DEA com relação à dose de ozônio, mas com valores inferiores a 1,0 µg.L<sup>-1</sup> (Gráfico 2B). O DEHA apresentou comportamento diverso dos subprodutos clorados com aumento na concentração quando ocorreu aumento da dose de ozônio (Gráfico 2C).

As condições para os maiores valores na concentração dos subprodutos foram: para o DEA o valor foi 15,97 µg.L<sup>-1</sup> para dose de ozônio de 0,9 mg.L<sup>-1</sup> e ausência no afluente; para o DIA, o valor foi 1,98 µg.L<sup>-1</sup> para dose de ozônio de 0,9 mg.L<sup>-1</sup> e concentração no afluente de 0,02 µg.L<sup>-1</sup>; para o DEHA o valor foi 2,01 µg.L<sup>-1</sup> para dose de ozônio de 1,6 mg.L<sup>-1</sup> e concentração no afluente de 0,109 µg.L<sup>-1</sup>. Para o DIA, os resultados

encontrados no presente trabalho diferem de Broséus *et al.* (2009), que verificaram remoção de 87% na ozonização de água filtrada do sistema de abastecimento de água de Quebec, Canadá.

Para a dosagem de ozônio de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, condição que apresentou concentração de ATZ de 0,78 µg.L<sup>-1</sup> e atende à Portaria MS 2.914/2011, a concentração do DEA foi de 1,69 µg.L<sup>-1</sup>, do DIA foi de 0,25 µg.L<sup>-1</sup> e do DEHA foi de 2,01 µg.L<sup>-1</sup>. Os valores apresentados pelo DEA e DEHA foram superiores ao da ATZ. A somatória dos subprodutos apresentou valor de 3,94 µg.L<sup>-1</sup>. A somatória das concentrações de ATZ, DEA, DIA e DEHA resultou em 4,69 µg.L<sup>-1</sup>. A somatória das concentrações de ATZ, DEA e DIA foi de 2,69 µg.L<sup>-1</sup>, comprometendo a qualidade sanitária do efluente ozonizado, uma vez que os subprodutos clorados possuem efeito tóxico semelhante ao da ATZ.

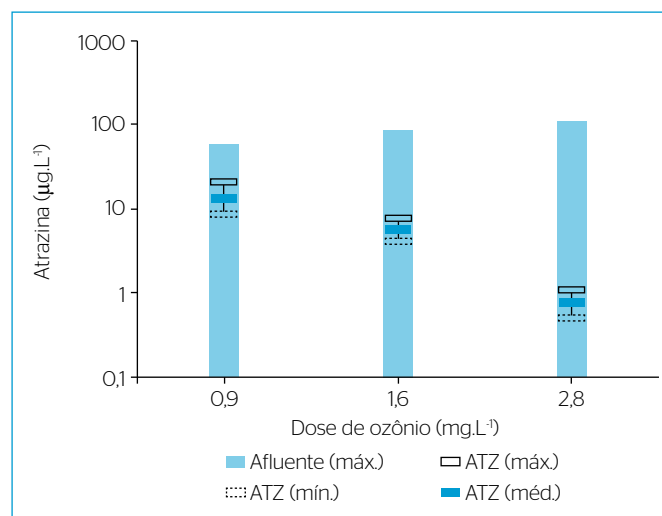
Esse resultado mostra que o monitoramento da ATZ nos processos que incluem a ozonização precisa levar em consideração os produtos de degradação. Existe imperiosa necessidade e urgência do enquadramento dos subprodutos clorados da ATZ, principalmente o DEA, nas revisões futuras do Padrão de Potabilidade do país, Portaria MS 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

## Filtração lenta e biofiltração

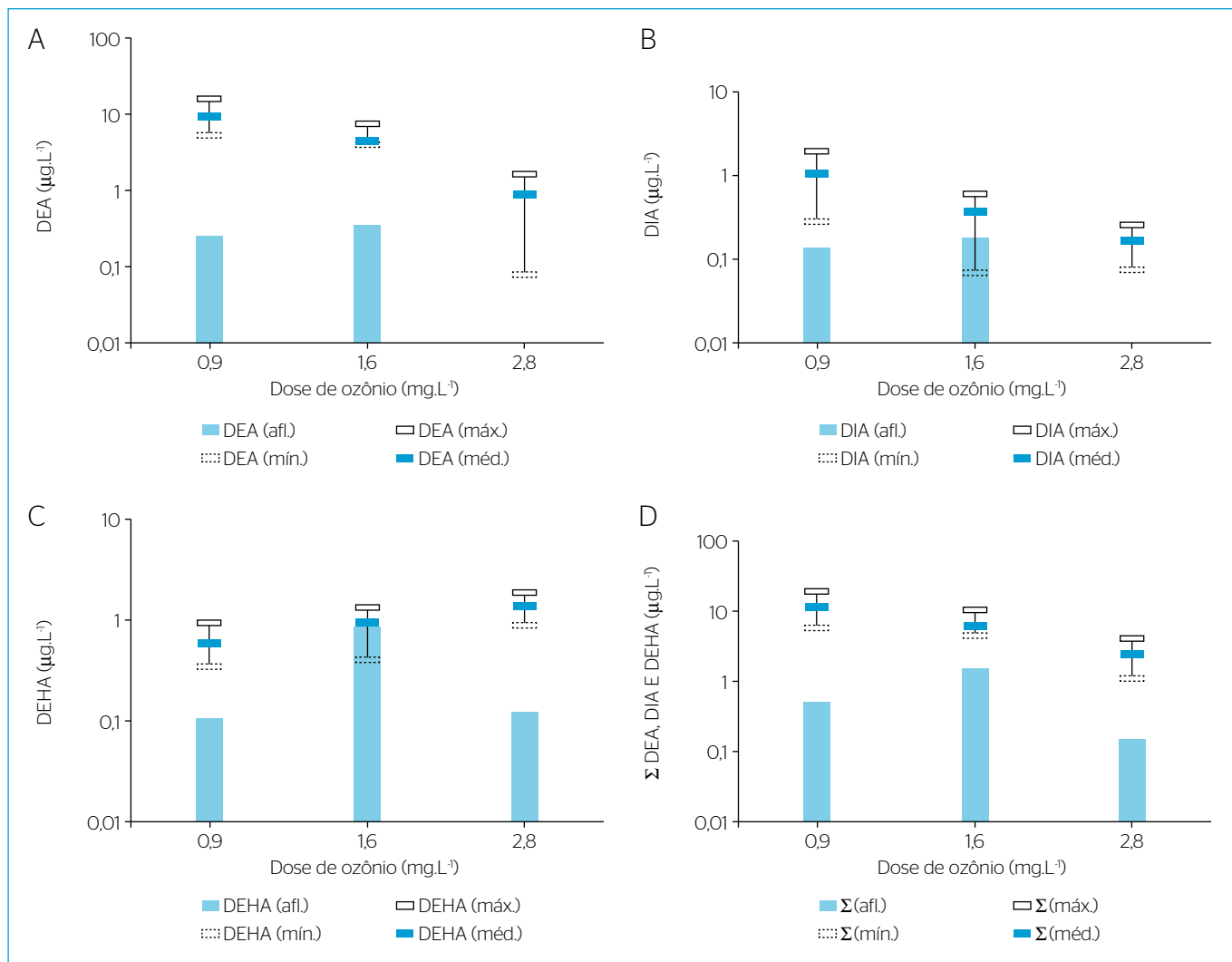
Para avaliar a capacidade de remoção de ATZ e subprodutos, a filtração lenta foi operada até o 29º dia sem a pré-ozonização, que foi inserida ao 30º dia. Os produtos de degradação que aparecem no afluente estavam presentes na solução de preparo da ATZ.

Para o período sem a pré-oxidação, observou-se remoção de 0,7% para ATZ, 7% para o DEHA, 36% para o DEA e 87% para o DIA. Foi observada maior biodegradabilidade para o DIA. No Gráfico 3, são apresentados os dados do afluente (A) e do efluente do filtro lento de areia (FL) para as amostras coletadas nos dias 19, 22, 26 e 29 do período sem oxidação.

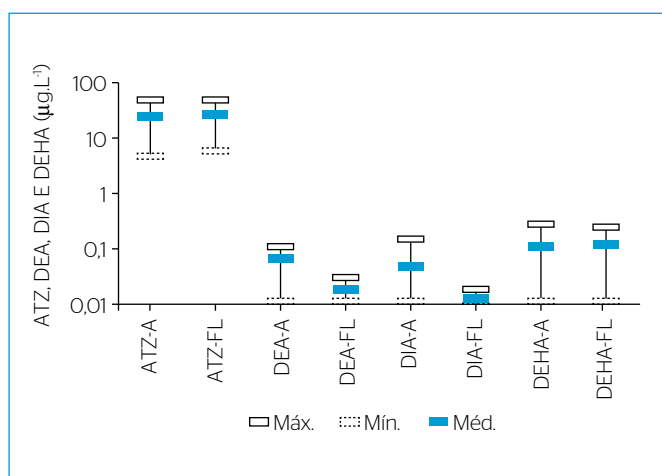
Na biofiltração, processo de oxidação seguido de filtração biológica, a condição que proporcionou concentração de ATZ inferior a 2 µg.L<sup>-1</sup> no efluente filtrado foi a dosagem de ozônio de 1,6 mg.L<sup>-1</sup>, valor esse que atende à Portaria MS 2.914/2011 com relação à ATZ (Gráfico 4). No entanto, para os subprodutos DEA, DIA e DEHA, o que se observou no efluente filtrado foi: para o DEA, a concentração foi de 18,79 µg.L<sup>-1</sup> – quando no afluente ozonizado, a concentração foi de 7,81 µg.L<sup>-1</sup>, sugerindo que ocorreu biodegradação da ATZ, formando o DEA; para o DIA, a concentração foi de 0,59 µg.L<sup>-1</sup> – quando no afluente ozonizado, a concentração foi de 0,46 µg.L<sup>-1</sup>, sugerindo também a biodegradação da ATZ, formando o DIA; para o DEHA, a concentração foi de 0,674 µg.L<sup>-1</sup> – quando no afluente ozonizado a concentração foi de 1,44 µg.L<sup>-1</sup>, sugerindo que ocorreu biodegradação do DEHA, comportamento semelhante ao da ATZ. A ozonização, como barreira sanitária na remoção de ATZ, produziu efluente com risco sanitário aumentado devido à formação dos subprodutos clorados, principalmente o DEA, que apresentam toxicidade semelhante à da ATZ.



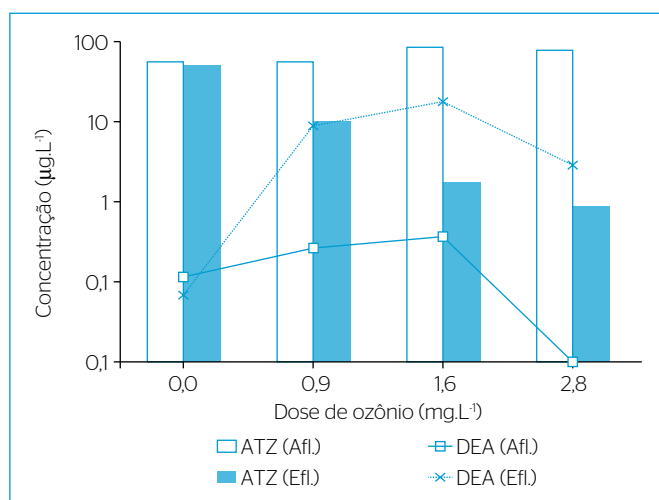
**Gráfico 1** - Valores de Atrazina (µg.L<sup>-1</sup>) para o afluente e efluente da coluna de ozonização (Tc = 12 min e pH entre 6,6 e 8,0).



**Gráfico 2 - Valor máximo da ATZ no efluente valores para o DEA (A), DIA (B), DEHA (C) e somatória dos subprodutos (D) e variação da dose de ozônio consumida (Tc = 12 min. e pH entre 6,6 e 8,0).**



**Gráfico 3 - Valores máximos, médios e mínimo de ATZ, DEA, DIA e DEHA (µg.L⁻¹) afluente (A) e efluente do filtro lento (FL) sem a pré-ozonização (n = 4).**



**Gráfico 4 - Valores do ATZ e DEA (µg.L⁻¹) para o afluente e efluente do filtro lento e dosagem de ozônio consumida de 0,0, 0,9, 1,6 e 2,8 mg.L⁻¹ (mg.L⁻¹).**



## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com o aumento das evidências dos potenciais efeitos da ATZ e seus subprodutos clorados como disruptores endócrinos, o estudo da presença e remoção destes em processos de tratamento de água para abastecimento público torna-se de grande importância do ponto de vista sanitário. Considerando a filtração lenta precedida de ozonização como tecnologia para remoção da ATZ e subprodutos, foi verificado que:

- a filtração lenta não foi efetiva para remover ATZ (remoções inferiores a 0,7%) – no entanto, foi observada remoção de 7% para o DEHA, 36% para o DEA e 87% para o DIA, para valores individuais dos subprodutos no afluente inferiores a 0,3 µg.L<sup>-1</sup>;
- o decréscimo na concentração de ATZ no processo de ozonização foi dependente da dose de ozônio aplicada. Para dose de ozônio aplicada de 2,8 mg.L<sup>-1</sup> foi produzido efluente com concentração inferior a 2 µg.L<sup>-1</sup>, valor máximo permitido na Portaria MS 2.914/2011, tendo como efeito adverso a formação de DEA, DIA e DEHA;
- somente os subprodutos clorados DIA e DEA apresentaram susceptibilidade à oxidação por ozônio com aumento na dose de ozônio. Para dose de ozônio superior a 1,6 mg.L<sup>-1</sup>, o DEA apresentou concentração superior à da ATZ, aumentando o risco no efluente. Para o DEHA, ocorreu aumento de sua concentração com o aumento da dosagem de ozônio;

- para dose de ozônio de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, ATZ, DEA, DIA e DEHA apresentaram concentração individual no efluente inferior a 2 µg.L<sup>-1</sup> – porém, a somatória resultou em 3,94 µg.L<sup>-1</sup>, valor que compromete a qualidade sanitária do efluente;
- o principal subproduto formado na oxidação da ATZ foi o DEA, com valores superiores aos da ATZ, comprometendo o efluente ozonizado devido à similaridade de toxicidade entre este e a ATZ, aumentando o risco sanitário;
- a pré-ozonização, considerada como barreira sanitária, contribuiu para adequação da filtração lenta na remoção de ATZ, para dosagem de ozônio de 1,6 mg.L<sup>-1</sup> – entretanto, para essa condição, ocorreu aumento considerável da concentração dos subprodutos.

Os resultados do trabalho indicaram que a ozonização como barreira sanitária na remoção de ATZ produziu efluente com concentração alta de subprodutos clorados, comprometendo a condição sanitária da água produzida para consumo humano.

Recomendamos o monitoramento do DEA (principal subproduto da ozonização da ATZ) na água destinada ao consumo humano, assim como estudo da inclusão desse contaminante em revisões futuras do padrão de potabilidade brasileiro, uma vez que é conhecido o seu potencial toxicológico e de desregulador endócrino semelhante ao da ATZ.

## REFERÊNCIAS

- APHA. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington D.C.
- BAUER, R.; DIZER, H.; GRAEBER, I.; ROSEWINKERL, K.H. (2011) Removal of bacterial fecal indicators, coliphages and enteric adenoviruses from waters with high fecal pollution by slow sand filtration. *Water Research*, v. 45, p. 439-452.
- BENNER, J.; HELBING, D.E.; KOHLER, H.-P.E.; WITTEBOL, J.; KAISER, E.; TERNES, T.A.; ALBERS, C.N.; AAMAND, B.H.; SPRINGAEL, D.; WALRAVENS, E.; BOON, N. (2013) Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment process? *Water Research*, v. 47, p. 5955-5976.
- BOTTONI, P.; GRENNI, P.; LUCENTINI, L.; CARACCILOLO, A.B. (2013) Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. *Microchemical Journal*, v. 107, p. 136-142.
- BOURNE, D.G.; BLAKELEY, R.L.; RIDDLES, P.; JONE, G.J. (2006) Biodegradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR in natural water and biologically active slow sand filters. *Water Research*, v. 40, p. 1294-1302.
- BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF. Seção 1, p. 39-46.
- DONG, T.; ZHANG, Y.; ISLAM, S.; EL-DIN, M.G. (2015) The impact of various ozone pretreatment doses on the performance of endogenous microbial communities for the remediation of oil sands process-affected water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 100, p. 17-28.
- DORES, E.F.G.C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M.L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. (2008) Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *Journal of Chromatographic Science*, v. 46, p. 585-590.
- EUROPEAN COMMISSION. Council of the European Union. (1998) European Union legislation: Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation_en.html)>. Acesso em: mar. 2016.
- FOSTER, D.M.; RACHWAL, A.J.; WHITE, S.L. (1991) New treatment processes for pesticides and chlorinated organics control in drinking water. *Journal IWEM*, v. 5, p. 466-477.

- FRIEDMANN, A.S. (2002) Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. *Reproductive Toxicology*, v. 16, p. 275-279.
- GIBSON, G. & KOIFMAN, S. (2008) Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. *Revista Panamericana de Saúde Pública*, v. 24, n. 4, p. 240-247.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. (2001) Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International*, v. 26, p. 483-495.
- HAYES, T.B.; KHOURY, V.; NARAYAN, A.; NAZIR, M.; PARK, A.; BROWN, T.; ADAME, L.; CHAN, E.; BUCHHOLZ, D.; STUEVE, T.; GALLIPEAU, S. (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 107, p. 4612-4617.
- HO, L.; MEYN, T.; KEEGAN, A.; HOEFEL, D.; BROOKES, J.; SAINT, C.P.; NEWCOMBE, G. (2006) Bacterial degradation of microcystin toxins within a biologically active sand filter. *Water Research*, v. 40, p. 768-774.
- JIANG, H. & ADAMS, C. (2006) Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, v. 40, p. 1657-1667.
- JIANG, H.; ADAMS, C.; GRAZIANO, N.; ROBERSON, A.; MCGUIRE, M.; KHIARI, D. (2006) Occurrence and removal of chloro-s-triazines in water treatment plants. *Environment Science and Technology*, v. 40, p. 3609-3616.
- KEARNEY, P.C.; MULDOON, M.T.; SOMICH, C.J.; RUTH, J.M.; VOADEN, D.J. (1988) Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 36, p. 1301-1306.
- LAMBERT, S.D.; GRAHAM, J.D.; CRIKK, B. (1996) Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide. *Ozone Science & Engineering*, v. 18, p. 251-269.
- LOOS, R. & NIESSNER, R. (1999) Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, v. 835, p. 217-229.
- MNIF, W.; HASSINE, A.I.H.; BOUAZIZ, A.; BARTEGI, A.; THOMAS, O.; ROIG, B. (2011) Effect of endocrine disruptor pesticides: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 8, p. 2265-2303.
- MOREIRA, J.C.; PERES, F.; SIMÕES, A.C.; PIGNATI, W.A.; DORES, E.D.; VIEIRA, S.N.; STRUSSMANN, C.; MOTT, T. (2012) Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 17, n. 6, p. 1557-1568.
- SIDDIQUI, M.S.; AMY, G.L.; MURPHY, B.D. (1997) Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3098-3106.
- SINCLAIR, C.J.; VAN BEINUM, W.; ADAMS, C.; BEVAN, R.; LEVY, L.; PARSONS, S. (2010) A desk study on pesticide metabolites, degradation and reaction products to inform the Inspectorate's position on monitoring requirements. *Final Report for Drinking Water Inspectorate*. York: Food and Environment Research Agency.
- SUZAWA, M. & INGRAHAM, H.A. (2008). The herbicide atrazine activates endocrine gene networks via non-steroidal NR5A nuclear receptors in fish and mammalian cells. *PLoS ONE*, v. 3, n. 5, e2117.
- TEPUS, B.; PETRINIC, I.; SIMONIC, M. (2011) Micropollutant degradation mechanism, pesticides-formulations, effects, fate. In: STOYTCHIEVA, M. (Ed). *InTech*. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/micropollutant-degradation-mechanism>>. Acesso em: 21 mar. 2015.
- VARGHA, M., TAKATS, Z.; MARIALIGETI, K. (2005) Degradation of atrazine in a laboratory scale model system with Danube river sediment. *Wat. Res.* v.39, p.1560-1568.
- VERSTRAETEN, I.M.; THURMAN, E.M.; LINDSEY, M.E.; LEE, E.C.; SMITH, R.D. (2002) Changes in concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation and chlorination in a public water supply. *Journal of Hydrology*, v. 266, p. 190-208.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2010) Atrazine and its metabolites in drinking-water- background document for development of WHO. In: WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality: recommendations*. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf)>. Acesso em: 31 jan. 2016.
- WOUDNEH, B. J.; LLOYD, B.J.; STEVENSON, D. (1996) Removal of herbicides by biological filter. In: GRAHAM, N.; COLLINS, R. *Advances in slow sand and alternative biological filtration*. Chichester: John Wiley & Sons, p. 211-221.