



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THAIS BORINI DE MELO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS PELA
TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

THAIS BORINI DE MELO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS PELA
TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Melo, Thais Borini de.

REMOÇÃO DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO / Thais Borini de Melo. - Londrina, 2017.
164 f. : il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Tratamento de água - Tese. 2. Águas para abastecimento - Tese. 3. Agrotóxicos - Tese. 4. Carvão ativado - Tese. I. Kuroda, Emília Kiyomi . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

THAIS BORINI DE MELO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS PELA TÉCNICA
DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Dra. Cassia Reika Takabayashi Yamashita
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Londrina, 21 de dezembro de 2017.

Dedico este trabalho à minha mãe,
Cristina (*In Memoriam*), à minha avó,
Maria, e ao meu noivo, Pedro, pessoas
que me inspiram diariamente...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo dom da vida, pela saúde e sabedoria, e por, nos momentos mais difíceis, ter me dado forças para continuar.

Agradeço à minha família, principalmente à minha avó, Maria Borini, pelo apoio, incentivo, orações em meu favor e por todo o esforço empregado desde o início da minha formação.

Ao meu noivo e companheiro, Pedro Castro, pela cumplicidade, amor, paciência, incentivo aos meus estudos, e por sempre me aconselhar a seguir em frente, mesmo sabendo que isso significasse estarmos distantes fisicamente.

À minha orientadora, Dra. Emília Kuroda, pelos ensinamentos e experiências compartilhados, pela amizade, paciência e companheirismo ao longo dos últimos dois anos. Com toda certeza, sua dedicação contribuiu de maneira ímpar para este trabalho!

À Sarah Jurkevicz e à Cássia Takabayashi, pela parceria, gentileza e apoio durante as análises realizadas, pelo companheirismo e amizade!

Agradeço a todos os mestrandos e doutorandos do Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina: Amanda Alcaide, Arthur Torrecilhas, Emily Assunção, José Augusto Pimenta, Josemarque Rosa, Priscila Borth, Rafaela Kawata (parceira desde a graduação e amiga para toda a vida, obrigada por tudo!), Renan Galvão e Vilson Gomes, bem como aos alunos de iniciação científica e iniciação científica júnior, pela amizade, pelos momentos de apoio, ajuda e descontração.

Em especial, agradeço às companheiras de laboratório Jessica Klarosk e Mariane Libório, pelas caronas, pela amizade e por todos os momentos compartilhados! Vocês são muito especiais!

À Dra. Elisa Hirooka, pelas oportunidades concedidas e pelo auxílio constante.

Aos alunos de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, Tiago Madeira e Lycio Watanabe, e à professora Dra. Suzana Nixdorf, pelo auxílio durante o desenvolvimento do método cromatográfico e pelos ensinamentos.

Aos técnicos de laboratório, Sr. Carlos Duarte e Sr. Ivan Alves, e ao Sr. César de Mello pelo suporte no desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, pelo auxílio durante as coletas de água bruta do rio Tibagi e pela doação de coagulante.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização dessa etapa tão importante, muito obrigada!

Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar para atravessar o rio da vida. Ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos sem números, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio, mas isso te custaria a tua própria pessoa: tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Aonde leva? Não perguntes, siga-o! (NIETZSCHE, 1883).

MELO, Thais B. **Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado**. 2017. 164 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

A utilização de agrotóxicos gera graves problemas de contaminação às águas superficiais e subterrâneas. Os herbicidas atrazina – ATZ e simazina – SMZ são comumente utilizados em plantações de milho e são conhecidos por sua persistência no meio aquático. Londrina está inserida na bacia hidrográfica do rio Tibagi e apresenta características agrárias significativas. Sendo assim, é importante a realização de estudos que visem identificar os agrotóxicos presentes em águas da região e investigar tecnologias de tratamento para sua remoção a níveis seguros. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho da técnica de ciclo completo, em relação à remoção dos agrotóxicos ATZ e SMZ, associada ou não à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG. O método cromatográfico para análise de agrotóxicos foi implementado em UPLC-MS/MS e amostras de água bruta do rio Tibagi foram analisadas em relação à presença de agrotóxicos. Nessas amostras, o composto identificado em maiores concentrações foi a ATZ. As curvas de calibração elaboradas para a ATZ e para a SMZ apresentaram coeficientes de correlação de 0,9999 e 0,9989 e LQ = 1,5 e 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, portanto, o método foi considerado satisfatoriamente linear e sensível. Realizou-se a seleção do CAP e do CAG mais adequados, dentre alguns tipos nacionais e importados. A condição de coagulação foi definida em ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, utilizando cloreto de polialumínio em uma amostra de água do rio Tibagi previamente caracterizada. A amostra foi fortificada com ATZ e SMZ e submetida aos experimentos de tratabilidade. O CAP foi aplicado em dois tempos de contato: 30 min (adição a 1 min após a coagulação) e 60 min (simulando a adição na captação). A condição de coagulação definida foi: dosagem de alumínio = 8 mg L^{-1} e pH = 6,3. A água de estudo preparada resultou nas concentrações de 55,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e 60,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ. O tratamento por ciclo completo apresentou eficiência de remoção de 14,3% para a ATZ e 10,8% para a SMZ, com concentrações residuais de 47,8 e 54,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o tratamento por ciclo completo associado à aplicação de 50 mg L^{-1} de CAP selecionado (CAP5, de pinus, nacional), com tempo de contato de 30 min, obteve-se as concentrações residuais de 10,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e 10,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ (81,8 e 82,4% de remoção). Já com tempo de contato de 60 min, foi obtida concentração residual de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os compostos (97,3 e 97,6% de remoção de ATZ e SMZ, respectivamente). Para o tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em CAG selecionado (CAG5, oriundo de endocarpo de coco, nacional), as concentrações residuais resultaram em 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ (99,95 e 99,87% de remoção). Foram realizados experimentos de adsorção utilizando águas de estudo com 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e 154 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ, com diferentes dosagens de CAP5 e de CAG5, durante 3 horas, e os dados obtidos foram ajustados à isoterma de Freundlich. A capacidade de adsorção foi superior para a ATZ quando comparada à da SMZ. Concluiu-se que o ciclo completo não foi capaz de produzir água tratada que atendesse o valor limite da Portaria MS 2.914/2011 (2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os agrotóxicos). A condição de aplicação do CAP5 que atendeu aos requisitos de potabilidade foi a dosagem de 50 mg L^{-1} , com tempo de contato de 60 min, indicando que a aplicação do carvão na captação minimizaria a interferência do coagulante no processo adsorptivo. O tratamento por ciclo completo com adsorção em CAG5 mostrou-se eficiente para remoção de ATZ e SMZ, apresentando os menores valores residuais obtidos no estudo.

Palavras-chave: Tratamento de água, águas para abastecimento, agrotóxicos, carvão ativado pulverizado, carvão ativado granular

MELO, Thais B. **Removal of atrazine and simazine in waters by using conventional treatment techniques and adsorption onto activated carbon.** 2017. 164 pages. Dissertation (Master in Building Engineering and Sanitation) - State University of Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Pesticides use in agriculture is associated with surface and groundwater contamination. The herbicides atrazine - ATZ and simazine - SMZ are commonly used in corn crops and are known for their persistence in the aquatic environment. Londrina city is part of the Tibagi river watershed and has significant agrarian characteristics. Therefore, it is important to carry out studies to identify the presence of pesticides in waterbodies of the region and to enable water treatment technologies for their removal to safe levels. The aim of this study was to evaluate the performance of the conventional water treatment, regarding the removal of ATZ and SMZ, associated or not with powdered and granular activated carbon – PAC and GAC adsorption. The chromatographic method for pesticide analysis was implemented in UPLC-MS/MS and water samples were taken from the Tibagi river in order to evaluate their quality regarding the presence of pesticides. In these water samples, the highest concentrations were detected for the compound ATZ. The standard analytical curves for ATZ and SMZ showed correlation coefficients of 0.9999 and 0.9989 and LOQ = 1.5 and 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, so the method was considered satisfactorily linear and sensitive. The most appropriate PAC and GAC were selected, among some national and imported types. The coagulation condition was defined by submitting a previously characterized water sample to coagulation, flocculation and sedimentation tests, using poly aluminium chloride. The water sample was fortified with ATZ and SMZ and submitted to the treatability experiments. PAC was applied considering two contact times: 30 min (added 1 min after coagulation) and 60 min (simulating the application at the water intake). The coagulation condition was set as: aluminum dosage = 8 mg L^{-1} and pH = 6.3. The prepared study water resulted in the concentrations of 55.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ and 60.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ of SMZ. The conventional treatment showed a removal efficiency of 14.3% for ATZ and 10.8% for SMZ, with residual concentrations of 47.8 and 54.3 $\mu\text{g L}^{-1}$. For the conventional treatment associated with 50 mg L^{-1} of the selected PAC (PAC5, of pinus, national) and contact time of 30 min, the residual concentrations of 10.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ and 10.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ of SMZ were obtained (removal of 81.8 and 82.4%). Using contact time of 60 min, a residual concentration of 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ was obtained for both compounds (removal of 97.3 and 97.6%, respectively). The conventional treatment followed by adsorption into the selected GAC (GAC5, of coconut endocarp, national) presented residual concentrations of 0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ and 0.08 $\mu\text{g L}^{-1}$ of SMZ (removal efficiency of 99.95 and 99.87%). Adsorption experiments were carried out using study water with 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ and 154 $\mu\text{g L}^{-1}$ of SMZ, with different dosages of PAC5 and GAC5, during 3 hours, and the data were adjusted to the Freundlich isotherm. The adsorption capacity was higher for ATZ than for SMZ. It was concluded that the conventional treatment was not able to produce water in accordance with the Brazilian drinking water norm (Ordinance 2914/2011), with limit value of 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for both pesticides. The PAC5 application condition that met the requirements of potability was the dosage of 50 mg L^{-1} , with a contact time of 60 min, indicating that the application of the activated carbon at the water intake would minimize the interference of the coagulant in the adsorption process. The conventional treatment followed by adsorption into GAC5 was efficient for the removal of ATZ and SMZ, presenting the lowest residual values obtained in the study.

Keywords: Water treatment, drinking water, pesticides, powdered activated carbon, granular activated carbon

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da atrazina.....	33
Figura 2 – Fórmula estrutural da simazina	35
Figura 3 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano	37
Figura 4 – Fluxograma do delineamento experimental do trabalho.....	63
Figura 5 – Fluxograma da Fase Experimental A: Preparo de amostras e implementação do método cromatográfico.....	64
Figura 6 – Representação das etapas envolvidas na SPE.....	65
Figura 7 – Aparato para realização da SPE	66
Figura 8 – Sistema para secagem de amostras em fluxo de nitrogênio	66
Figura 9 – Módulos do UPLC: 1) <i>Acquity UPLC Binary Solvent Manager</i> (bomba); 2) e 3) <i>Acquity UPLC Sample Manager</i> , amostrador e seringa, respectivamente; 4) Forno; 5) Detector PDA; 6) Detector MS/MS; 7) Detector de Fluorescência; 8) Computador.....	67
Figura 10 – Fluxograma da Fase Experimental B: Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi e estudo de parâmetros cromatográficos	70
Figura 11 – Localização do ponto de coleta (captação do rio Tibagi) no estado do Paraná.....	71
Figura 12 – Fluxograma da Fase Experimental C: Seleção dos carvões ativados pulverizado – CAP e granular – CAG e definição das melhores condições de aplicação do CAP selecionado.....	78
Figura 13 – Esquema do sistema de adsorção em FCAGs com escoamento contínuo	82
Figura 14 – Fluxograma da Fase Experimental D: Caracterização e diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi	84
Figura 15 – Foto do equipamento Jarteste durante a realização dos ensaios por CFS (etapa de floculação).....	86
Figura 16 – Fluxograma da Fase Experimental E: Experimentos de tratabilidade por ciclo completo sem e com adsorção em CAP e CAG	88
Figura 17 – Esquema do filtro de laboratório de areia – FLA	89
Figura 18 – Equipamento Jarteste e sistema de FLAs.....	90
Figura 19 – Fluxograma da Fase Experimental F: isotermas de adsorção	92
Figura 20 – Gráficos de linearidade das curvas analíticas de ATZ e SMZ.....	99

Figura 21 – Recuperação de ATZ e de SMZ para as concentrações testadas	103
Figura 22 – Curvas analíticas de ATZ e SMZ em diferentes matrizes	105
Figura 23 – Cromatogramas típicos: a) Transição de quantificação da ATZ; b) Transição de confirmação da ATZ; c) Transição de quantificação da SMZ; d) Transição de confirmação da SMZ.....	107
Figura 24 – Concentração residual de ATZ e remoção para os CAPs amostrados / Experimento C1.....	109
Figura 25 – Concentração residual de SMZ e remoção para os CAPs amostrados / Experimento C1.....	109
Figura 26 – Valores de NI e concentração residual de ATZ e SMZ para os CAPs testados / Experimento C1	111
Figura 27 – Área residual de ATZ após adsorção, com tempo de contato de 20 min, em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2.....	114
Figura 28 – Área residual de SMZ após adsorção, com tempo de contato de 20 min, em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2.....	115
Figura 29 – Concentração residual e porcentagem de remoção de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento C3.....	117
Figura 30 – Concentração residual e porcentagem de remoção de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento C3.....	117
Figura 31 – Turbidez residual do sobrenadante após os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	120
Figura 32 – Cor aparente residual do sobrenadante após os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	121
Figura 33 – Água do rio Tibagi bruta e após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação – CFS utilizando $\text{DAI} = 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,3$	121
Figura 34 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e dos filtrados do Experimento E1, por ciclo completo	123
Figura 35 – Experimento E2: Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP5.....	126
Figura 36 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e dos filtrados do Experimento E2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP5	127

Figura 37 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e do efluente do Experimento E3, de ciclo completo associado à adsorção em CAG5.....	131
Figura 38 – Isoterma de adsorção de ATZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F1	133
Figura 39 – Isoterma de adsorção de SMZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F3	135
Figura 40 – Isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F2	136
Figura 41 – Isoterma de adsorção de SMZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F4	138
Figura 42 – Resumo dos valores e concentrações residuais de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e das águas tratadas por ciclo completo, ciclo completo associado à adsorção em CAP5 (tempo de contato de 60 min) e ciclo completo associado à adsorção em CAG	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos conforme os efeitos à saúde humana.....	31
Tabela 2 – Características físico-químicas da atrazina	33
Tabela 3 – Características físico-químicas da simazina.....	36
Tabela 4 – Principais técnicas de tratamento para remoção de agrotóxicos e porcentagem de remoção de cada tratamento.....	39
Tabela 5 – Resumo das eficiências de remoção de diferentes agrotóxicos após o tratamento de água pela técnica de ciclo completo.....	42
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da utilização de CAP e CAG no tratamento de água	44
Tabela 7 – Classificação dos poros de acordo com o diâmetro e a função associada a cada tipo de porosidade	45
Tabela 8 – Características de carvões ativados utilizados para remoção de agrotóxicos em águas	47
Tabela 9 – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação	49
Tabela 10 – Resumo das eficiências de remoção de agrotóxicos distintos após adsorção em CAP e CAG.....	52
Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de carvões ativados utilizados para remoção de agrotóxicos em águas	55
Tabela 12 – Valores máximos permitidos – VMP para a atrazina e a simazina em águas superficiais e tratadas.....	56
Tabela 13 – Gradiente da fase móvel do método implementado para análise de agrotóxicos no UPLC-MS/MS.....	68
Tabela 14 – Parâmetros instrumentais adotados para cada agrotóxico no método MRM do UPLC-MS/MS	69
Tabela 15 – Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM	79
Tabela 16 – Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM	79
Tabela 17 – Métodos e equipamentos para caracterização físico-química da água bruta do rio Tibagi	85
Tabela 18 – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos em Jarteste	86

Tabela 19 – Concentração de diferentes agrotóxicos nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi	96
Tabela 20 – Avaliação da estabilidade da ATZ e da SMZ em diferentes condições .	98
Tabela 21 – Valores médios de área e de desvio padrão relativo – DPR das três repetições, de cada concentração dos padrões de ATZ e SMZ, das curvas analíticas	100
Tabela 22 – Parâmetros para análise da linearidade do método cromatográfico da ATZ e da SMZ.....	100
Tabela 23 – Limites de Detecção da curva analítica e do método de preparo de amostras.....	101
Tabela 24 – Limites de Quantificação da curva analítica e do método de preparo de amostras.....	102
Tabela 25 – Porcentagens de recuperação obtidas para diferentes níveis de concentração após SPE (exatidão do método) e seus respectivos valores de DPR (precisão intracorrída e intercorrídas).....	103
Tabela 26 – Porcentagem de Efeito Matriz das curvas analíticas preparadas em água tratada e em água superficial em relação à curva analítica preparada com água ultrapura e metanol (90/10)	104
Tabela 27 – Caracterização complementar do CAP5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro	112
Tabela 28 – Concentração residual de ATZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2	112
Tabela 29 – Concentração residual de SMZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2	113
Tabela 30 – Área residual de ATZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2.....	113
Tabela 31 – Área residual de SMZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2.....	114
Tabela 32 – Caracterização complementar do CAG5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro	116

Tabela 33 – Concentração inicial e residual de ATZ e SMZ após 30 minutos de tempo de contato, para diferentes dosagens de CAP5 aplicadas em água do rio Tibagi fortificada / Experimento C3 complementar.....	118
Tabela 34 – Caracterização da água bruta do rio Tibagi.....	119
Tabela 35 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de ATZ para o CAP5 / Experimento F1	134
Tabela 36 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de SMZ para o CAP5 / Experimento F3.....	135
Tabela 37 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 / Experimento F2	136
Tabela 38 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de SMZ para o CAG5 / Experimento F4	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATZ	Atrazina
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado pulverizado
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CFS	Coagulação, Floculação e Sedimentação
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Coefficiente de Variação
DAI	Dosagem de Alumínio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DI	Diâmetro Interno
DL	Dosagem Letal
DP _a	Desvio Padrão do intercepto com o eixo y
DPR	Desvio Padrão Relativo
EM	Efeito Matriz
ETA	Estação de Tratamento de Água
FC	Fator de Concentração
FCAG	Filtro de CAG
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
FLA	Filtro de Laboratório de Areia
G _f	Gradiente de velocidade média de floculação
G _{mr}	Gradiente de velocidade média de mistura rápida
HCl	Ácido Clorídrico
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IAM	Índice de Azul de Metileno
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IC	Inclinação Média
IF	Índice de Fenol
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEA	Massa Específica Aparente
MEG	Massa Específica dos Grãos
MRC	Materiais de Referência Certificados
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
MS/MS	Espectrômetro de Massas
NaOH	Hidróxido de Sódio
NI	Número de Iodo
PAC	Cloreto de polialumínio
PDA	<i>Photodiode Array</i>
$q_{em\acute{a}x}$	Capacidade Máxima de Adsorção
r	Coefficiente de Correlação
R ²	Coefficiente de Determinação
SEAB	Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento
SINAN	Sistema de Informação de Agravos de Notificação
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
SMZ	Simazina
T _f	Tempo de floculação
T _{fil}	Tempo de filtração
T _{mr}	Tempo de mistura rápida
UA	Unidade de Absorbância
UPLC	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VMP	Valor Máximo Permitido
V _s	Velocidade de sedimentação
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	22
2	OBJETIVO	24
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
3.1	BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI	25
3.2	AGROTÓXICOS.....	26
3.2.1	Definições e classificações	26
3.2.2	Uso de agrotóxicos no Brasil	27
3.2.3	Toxicidade dos agrotóxicos e dinâmica no ambiente.....	29
3.2.4	Atrazina	32
3.2.5	Simazina	34
3.3	TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO	36
3.3.1	Tratamento por ciclo completo	40
3.3.2	Remoção de agrotóxicos pelo tratamento por ciclo completo.....	41
3.4	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	42
3.4.1	Propriedades do carvão ativado	44
3.4.2	Carvão ativado pulverizado – CAP.....	48
3.4.3	Carvão ativado granular – CAG.....	50
3.4.4	Remoção de agrotóxicos pela adsorção em carvão ativado.....	51
3.4.5	Isoterma de Freundlich.....	53
3.5	ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS À PRESENÇA DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS	55
3.6	ANÁLISE DE AGROTÓXICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA.....	57
3.6.1	Validação de métodos e parâmetros cromatográficos.....	58
3.6.1.1.	Linearidade e intervalo de aplicação	58
3.6.1.2.	Limite de detecção – LD	59
3.6.1.3.	Limite de quantificação – LQ.....	59
3.6.1.4.	Precisão e exatidão.....	60
3.6.1.5.	Efeito Matriz – EM	61
3.6.1.6.	Especificidade/seletividade.....	61
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	62
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	62

4.2	FASE EXPERIMENTAL A – PREPARO DE AMOSTRAS E IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.....	64
4.2.1	Preparo de amostras por Extração em Fase Sólida – SPE	64
4.2.2	Implementação do método cromatográfico para análise de agrotóxicos.....	67
4.3	FASE EXPERIMENTAL B – AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI E ESTUDO DE PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS	69
4.3.1	Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi.....	70
4.3.2	Estudo de parâmetros cromatográficos	71
4.3.2.1.	Linearidade e intervalo de aplicação.....	71
4.3.2.2.	Limite de Detecção – LD.....	74
4.3.2.3.	Limite de Quantificação – LQ	74
4.3.2.4.	Precisão e exatidão	75
4.3.2.5.	Efeito Matriz – EM.....	76
4.3.2.6.	Especificidade/seletividade	77
4.4	FASE EXPERIMENTAL C – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO E GRANULAR E DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO.....	77
4.4.1	Experimento C1 – Seleção do CAP a ser aplicado	80
4.4.2	Experimento C2 – Seleção do CAG a ser aplicado.....	81
4.4.3	Experimentos C3 e C3 complementar – Definição das melhores condições de aplicação para o CAP selecionado	82
4.5	FASE EXPERIMENTAL D – CARACTERIZAÇÃO E DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO TIBAGI	84
4.5.1	Caracterização da água bruta do rio Tibagi.....	84
4.5.2	Diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	85
4.6	FASE EXPERIMENTAL E – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO SEM E COM ADSORÇÃO EM CAP E CAG	87
4.6.1	Experimento E1 – Ciclo completo.....	88
4.6.2	Experimento E2 – Ciclo completo associado à adsorção em CAP selecionado	90
4.6.3	Experimento E3 – Ciclo completo associado à adsorção em CAG selecionado.....	91
4.7	FASE EXPERIMENTAL F – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	91
4.7.1	Experimentos F1 e F3 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAP selecionado em relação à atrazina e simazina	92
4.7.2	Experimentos F2 e F4 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAG selecionado em relação à atrazina e simazina.....	93

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1	FASE EXPERIMENTAL A – PREPARO DE AMOSTRAS E IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.....	95
5.2	FASE EXPERIMENTAL B – AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI E ESTUDO DE PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS	95
5.2.1	Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi.....	95
5.2.2	Estudo de parâmetros cromatográficos	98
5.2.2.1.	Linearidade e intervalo de aplicação.....	99
5.2.2.2.	Limite de Detecção – LD.....	101
5.2.2.3.	Limite de Quantificação – LQ	102
5.2.2.4.	Precisão e exatidão	102
5.2.2.5.	Efeito Matriz – EM.....	104
5.2.2.6.	Especificidade/seletividade	106
5.3	FASE EXPERIMENTAL C – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO E GRANULAR E DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO.....	108
5.3.1	Experimento C1 – Seleção do CAP a ser aplicado	108
5.3.2	Experimento C2 – Seleção do CAG a ser aplicado.....	112
5.3.3	Experimentos C3 e C3 complementar – Definição das melhores condições de aplicação para o CAP selecionado	116
5.4	FASE EXPERIMENTAL D – CARACTERIZAÇÃO E DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO TIBAGI	119
5.4.1	Caracterização da água bruta do rio Tibagi.....	119
5.4.2	Diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	119
5.5	FASE EXPERIMENTAL E – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO SEM E COM ADSORÇÃO EM CAP E CAG	122
5.5.1	Experimento E1 – Ciclo completo.....	123
5.5.2	Experimento E2 – Ciclo completo associado à adsorção em CAP selecionado	125
5.5.3	Experimento E3 – Ciclo completo associado à adsorção em CAG selecionado.....	130
5.6	FASE EXPERIMENTAL F – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	133
5.6.1	Experimentos F1 e F3 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAP selecionado em relação à atrazina e simazina	133
5.6.2	Experimentos F2 e F4 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAG selecionado em relação à atrazina e simazina.....	136
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	139

7 CONCLUSÕES.....	141
BIBLIOGRAFIA	143
APÊNDICE A.....	158

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As atividades relacionadas à agricultura podem impactar negativamente e poluir os ambientes aquáticos. Considerando a deterioração da qualidade das águas e a importância social e ambiental dos recursos hídricos, diversas leis e programas organizacionais de monitoramento e controle ambiental vêm sendo atualizados nos últimos anos, pelos governos e sociedade em geral, resultando na inclusão de novos compostos e na alteração de seus valores limites.

A utilização de agrotóxicos na agricultura pode levar à contaminação de águas superficiais e subterrâneas, devido, principalmente, ao lançamento direto dos produtos nos cultivos, com conseqüente carreamento causado pelas chuvas, além do manejo inapropriado com despejo de resíduos provenientes de lavagens de equipamentos e embalagens.

Desde 2008, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. O estado do Paraná é o terceiro maior consumidor do país, seguido do estado do Mato Grosso e São Paulo (SIAGRO, 2012; RIGOTTO et al., 2014). Em 2010, o Paraná obteve 4,5 milhões de ha colhidos de soja, ocupando o segundo lugar nacional. Quanto à lavoura de milho, no mesmo ano, o Paraná conquistou a posição de maior produtor nacional, com 2,6 milhões de ha de área colhida (PARANÁ, 2013). A região de Londrina, Paraná, está inserida na bacia hidrográfica do rio Tibagi, que é o principal manancial de abastecimento do município, caracterizada pela presença de plantações de soja, trigo e milho (PARANÁ, 2010).

Os agrotóxicos são compostos estáveis no meio ambiente, podem ser absorvidos oralmente, pela pele ou pelas vias respiratórias. Se ingeridos em doses elevadas, causam lesões nos órgãos onde são metabolizados, tais como fígado e rins, e também podem ocasionar problemas no sistema nervoso central (FRIEDRICH, 2014).

O herbicida atrazina possui abrangente aplicação, sendo comumente utilizado em plantações de milho. É conhecido por sua persistência no meio aquático e por afetar os sistemas neuroendócrino e reprodutivo, apresentando potencial carcinogênico (USEPA, 2009a; ZANINI et al., 2014). A simazina também é um herbicida amplamente utilizado nos cultivos de milho e atinge facilmente as águas superficiais. Assim como a atrazina, a simazina e seus metabólitos podem estar

associados a sérios problemas ambientais e de saúde pública (MILTNER et al., 1989; ZHOU et al., 2006).

As estações de tratamento de água constantemente detectam a presença de agrotóxicos em águas, sendo necessária a adoção de tecnologia eficiente para a redução da concentração desses compostos aos padrões de potabilidade. No Brasil, esses padrões são estipulados pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, a qual lista diversos agrotóxicos que devem ser monitorados em águas para abastecimento (BRASIL, 2011).

O tratamento de água por meio de processos tradicionais, tais como a técnica de ciclo completo, não é eficiente para a remoção de agrotóxicos (HLADIK et al., 2008; VOLTAN et al., 2016). A utilização de carvão ativado tem sido uma alternativa eficiente para a remoção desses microcontaminantes em águas para abastecimento (JIANG; ADAMS, 2006; THUY et al., 2008; NAM et al., 2014).

Considerando as características agrárias da região e os danos à saúde e ao meio ambiente oriundos do uso de agrotóxicos, é importante a realização de estudos que visem identificar os agrotóxicos presentes em águas destinadas ao abastecimento e investigar as limitações e potencialidades de técnicas usuais e processos complementares de tratamento de água que garantam a produção de água com qualidade compatível com a legislação.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho da técnica de tratamento de água por ciclo completo, em relação à remoção dos agrotóxicos atrazina e simazina, associada ou não à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG, em escala de bancada.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar método cromatográfico para análise de agrotóxicos;
- Analisar a qualidade da água bruta do rio Tibagi em relação à presença de agrotóxicos;
- Selecionar o CAP e o CAG mais adequados, dentre diversos tipos disponíveis no mercado nacional e internacional, visando à remoção de atrazina e simazina;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo na remoção de atrazina e simazina;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAP na remoção de atrazina e simazina, simulando os pontos de aplicação de CAP na captação de água bruta e na unidade de mistura rápida;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAG na remoção de atrazina e simazina;
- Determinar a capacidade máxima e os coeficientes de adsorção do CAP e do CAG selecionados em relação à atrazina e à simazina.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI

A área total da Bacia Hidrográfica do rio Tibagi, que é dividida em Alto Tibagi e Baixo Tibagi, é de 3.016.897,36 ha, representando cerca de 14% da área do estado do Paraná. O rio Tibagi é enquadrado pela Resolução CONAMA nº 357/2005 como Classe II, possui 550 km de extensão e os seus principais afluentes são o rio Taquara, ribeirão dos Apertados e ribeirão Três Bocas, na margem esquerda, enquanto na margem direita têm-se como principais contribuintes os rios Iapó, São Jerônimo e Congonhas (PARANÁ, 2007; PARANÁ, 2010; PARANÁ, 2016).

Quanto ao uso do solo, a agropecuária se caracteriza como a principal atividade econômica nesta bacia, sendo que na metade sul são encontradas, nas mesmas proporções, plantações de soja, milho, feijão e trigo, e áreas destinadas à pastagem. Já na metade norte, a agricultura é mais intensa, com culturas de soja, milho e café. No geral, pode-se afirmar que tanto no Alto, quanto no Baixo Tibagi a bacia é fortemente ocupada por áreas de agricultura intensiva, mas também são encontradas áreas urbanas e industriais (PARANÁ, 2010).

Em 2011, o volume de agrotóxicos comercializados no estado do Paraná foi de 96,1 milhões de kg, caracterizando-o como terceiro maior consumidor de agrotóxicos no Brasil (SIAGRO, 2012). As bacias do Alto e Baixo Tibagi apresentam elevado consumo de agrotóxicos, com volumes variando de 8 a 10 kg/ha/ano (PARANÁ, 2013).

A região de Londrina está inserida na região do Baixo Tibagi, juntamente com os municípios de Uraí, Assaí, Ibiporã, Jataizinho, Rancho Alegre, Sertanópolis, Sertaneja e Primeiro de Maio. A agricultura da região passou da tradicional cafeicultura para as culturas de soja, trigo e milho, aumentando os processos erosivos, o assoreamento, a lixiviação e a descarga de agrotóxicos nos recursos hídricos (NAKAGAWARA, 2000). Esta região sofre com a contaminação por agrotóxicos, principalmente no verão, quando são aplicados agrotóxicos em grandes quantidades em plantações de soja e milho (CICILIATO, 2010).

Stipp e Oliveira (2004) realizaram estudos ambientais na área da microbacia do ribeirão dos Apertados, pertencente à bacia do rio Tibagi, em Londrina. Os autores

concluíram que a região apresentava diversas áreas de produção agropecuária, nas quais as atividades realizadas promoviam a erosão do solo e assoreamento dos corpos hídricos, principalmente devido ao precário planejamento agrícola e uso desordenado de agrotóxicos. Além disso, também foi verificada grande quantidade de aguapés nos rios estudados, fato que, segundo os autores, indica alteração da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) devido ao contato com agrotóxicos.

No final da década de 1970 e início da década de 1980, estudos realizados nas Bacias Hidrográficas do estado do Paraná por Medeiros et al. (1984) já indicavam contaminação por agrotóxicos organoclorados. Na época, as análises revelaram que a bacia do rio Tibagi era o caso mais grave, visto que foram detectados resíduos de compostos organoclorados na água natural e na água tratada.

3.2 AGROTÓXICOS

3.2.1 Definições e classificações

De acordo com o Decreto Federal nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que possuem aplicação na produção, armazenamento e beneficiamento agrícola, em pastagens, florestas e demais ecossistemas. Tais produtos visam preservar as espécies vegetais contra a ação de organismos nocivos (BRASIL, 2002).

Os agrotóxicos são utilizados na prevenção, eliminação, repulsão ou atenuação de pragas e doenças que atingem as plantas. O termo agrotóxico é um nome genérico destinado a uma variedade de compostos que podem ser classificados de diversas formas: com base na finalidade do seu uso (desfolhantes, repelentes, dessecantes, dentre outros), de acordo com o organismo-alvo (inseticidas, fungicidas, herbicidas e acaricidas, por exemplo) ou conforme o grupo químico (carbamatos, triazinas, organoclorados, organofosforados, etc) (ALVES; OLIVEIRA-SILVA, 2003; SAVOY, 2011; INOUE et al., 2014). Em relação ao organismo-alvo, existem ainda outros tipos de pragas controladas, tais como roedores (rodenticidas), moluscos (moluscocidas) e nematóides (nematicidas) (PERES et al., 2003).

O IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis atua diretamente na classificação de produtos técnicos e formulados, agrícolas e não agrícolas. O produto técnico é aquele sintetizado diretamente das

matérias-primas através de processo químico, físico ou biológico. Já o produto formulado é obtido pela mistura do produto técnico, com teor específico de ingrediente ativo e impurezas, com estabilizantes (antiespumante, tensoativo, espessante, neutralizante, espumante) (BRASIL, 2010).

Convém ressaltar que o teor médio de ingrediente ativo no produto formulado é de cerca de 33% e apenas os produtos formulados são comercializados visando o uso na agricultura. Ou seja, são os produtos formulados que entram diretamente em contato com o meio ambiente (BRASIL, 2010).

3.2.2 Uso de agrotóxicos no Brasil

No Brasil, o uso de agrotóxicos se iniciou com os organoclorados e inseticidas sistêmicos, no ano de 1946. A década de 50 ficou conhecida pelo início da “Revolução Verde”, na qual ocorreram diversas modificações no processo usual de produção agrícola. Em 1958, começaram a ser utilizados também os antibióticos à base de sais de estreptomicina, sendo que entre os anos de 1954 e 1960 o registro de novos produtos no Ministério da Agricultura foi intenso. A nível internacional, no final da década de 1950 e início da década de 1960, surgiram questionamentos e processos de reavaliação dos problemas de segurança e eficácia dos agrotóxicos, principalmente em relação ao diclorodifeniltricloroetano – DDT (ALVES FILHO, 2002; RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Nos anos 70, além do uso de DDT, hexaclorobenzeno – BHC e paration, o pacote de insumos químicos no Brasil contava com adubos, fungicidas e herbicidas. As indústrias de agrotóxicos expandiram no país e diversas novas formulações eram disponibilizadas sem a devida preocupação sobre seus efeitos ao meio ambiente (PASCHOAL, 1979; KHATOUNIAN, 2001).

Ainda na década de 1970, o Brasil foi o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Na década de 80, ficou em quarto colocado no *ranking* internacional (MORGARAS; SHCNEIDER, 2003). Alguns anos depois foi elaborada a Lei Federal nº 7.802/1989, que:

“Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a

classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências (BRASIL, 1989).”

O controle governamental sobre os agrotóxicos no Brasil, visando à importação, exportação, produção, transporte, armazenamento, comercialização e uso, inicia-se por meio do registro desses produtos nos órgãos competentes, como ministérios da Agricultura, Meio Ambiente e Saúde. O processo de registro é importante para a maximização dos benefícios ao usuário e para a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Ou seja, a autorização de um registro deve garantir que o uso adequado do produto esteja de acordo com os limites de segurança (PERES et al., 2003).

Os órgãos governamentais responsáveis pelo registro e controle de agrotóxicos no Brasil são o IBAMA, a nível federal, que atua em conjunto com o MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (IBAMA, 2017a).

Em 2014, o Relatório Consolidado de Ingredientes Ativos elaborado pelo MAPA listava 380 compostos registrados no Brasil, com seus respectivos grupos químicos e classes. Já o Relatório Consolidado de Produtos Formulados, também elaborado pelo MAPA, registrou 1716 produtos no mesmo ano (BRASIL, 2014a; BRASIL, 2014b). Considerando os registros do Ministério do Meio Ambiente em 2009, as culturas de soja eram responsáveis por quase metade do consumo de agrotóxicos no Brasil, seguida do milho e da cana-de-açúcar (BRASIL, 2010).

O IBAMA disponibiliza dados sobre os volumes de agrotóxicos comercializados desde o ano 2000 e, em 2008, viabilizou um sistema eletrônico para recebimento de relatórios semestrais, no qual as empresas que possuem o registro dos produtos devem declarar os devidos valores. Com base nesses dados, de acordo com IBAMA (2017a) e IBAMA (2017b), as vendas anuais de agrotóxicos no Brasil apresentaram crescimento de 194,09%, entre os anos 2000 e 2012, e crescimento de mais de 213%, entre 2000 e 2014. Nesse período, houve crescimento mais acentuado nos estados de São Paulo, Paraná e Mato Grosso.

Considerando os ingredientes ativos, o herbicida glifosato foi o mais comercializado de 2009 a 2012, representando mais de 30% do total das vendas nacionais em todos os anos. Nesse período, os ingredientes ativos glifosato (e seus sais), óleo mineral, 2,4-D, atrazina, óleo vegetal, enxofre e carbendazim permaneceram entre os 10 mais comercializados, alterando apenas as suas

posições em cada ano. Considerando os diferentes tipos de agrotóxicos, os herbicidas foram os mais comercializados, sendo os recordistas de vendas nacionais (298.872,07 toneladas de ingredientes ativos em 2012), seguidos dos fungicidas e inseticidas (IBAMA, 2017a).

Em 2014, o total de vendas de ingredientes ativos no Brasil foi de 508.556,84 toneladas. Em relação aos dez ingredientes ativos mais vendidos, foi registrado o seguinte *ranking*, da 1^a a 10^a posição: glifosato e seus sais, 2,4-D, acefato, óleo mineral, clorpirifós, óleo vegetal, atrazina, mancozebe, metomil e diuron. No mesmo ano, a venda de herbicidas representava 57,99% do total (294.915,53 toneladas de ingredientes ativos) (IBAMA, 2017b).

3.2.3 Toxicidade dos agrotóxicos e dinâmica no ambiente

Até 1989, o registro de novos agrotóxicos era obtido após realização de avaliações toxicológicas e de eficácia agrônômica. Com a regulamentação da Lei Federal nº 7.802/1989, houve também a exigência da avaliação e classificação do potencial de periculosidade ambiental (PERES et al., 2003).

O potencial de periculosidade ambiental é definido por meio de análises físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas. A empresa interessada em um novo registro deve informar quais são as propriedades físico-químicas das substâncias que compõem o produto, as conclusões obtidas em testes sobre a mobilidade e persistência no solo, fotólise, hidrólise, toxicidade aguda e crônica em diferentes organismos não-alvos, além de estudos sobre o potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico e bioconcentração em peixes (BRASIL, 1996; CRUZ; OLIVEIRA, 2015).

De acordo com a Portaria Normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996, do IBAMA, a classificação de potencial de periculosidade ambiental varia da Classe I a IV (BRASIL, 1996), sendo estas:

- Classe I: produtos altamente perigosos ao meio ambiente;
- Classe II: produtos muito perigosos ao meio ambiente;
- Classe III: produtos perigosos ao meio ambiente;
- Classe IV: produtos pouco perigosos ao meio ambiente.

A avaliação ambiental dos agrotóxicos requer a participação de diversas áreas do conhecimento e visa prevenir e proteger o meio ambiente dos danos que

essas substâncias podem causar. Essa classificação é informada no rótulo e na bula de cada produto (BRASIL, 2010).

Considerando essas classes de potencial de periculosidade ambiental, em 2009 a comercialização dos agrotóxicos Classe III e Classe IV representou 74,8% das vendas realizadas no país. Nos anos de 2010, 2011 e 2012 essas porcentagens foram estimadas em 70,8%, 68,9% e 71,5%, respectivamente. Desses valores, em todos os anos as vendas dos produtos Classe III corresponderem a mais de 59% do total (IBAMA, 2017a).

O destino dos agrotóxicos no ambiente depende de diversos fatores, como suas características físico-químicas, métodos de aplicação, quantidade e frequência de uso, aspectos bióticos e abióticos do ambiente e condições meteorológicas. No entanto, existem alguns processos conhecidos na literatura de diferentes produtos, tais como retenção, transformação e transporte. Esses processos podem indicar o comportamento do produto ao interagir com partículas do solo, sua velocidade de evaporação, solubilidade em água e bioacumulação (KLINGMAN et al., 1982; RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Apesar dos benefícios econômicos para a agricultura, os agrotóxicos podem causar intoxicações em seres humanos e desequilíbrios ao meio ambiente, através do rompimento da sinergia ambiental e deterioração dos ecossistemas. Eles são transportados do local de aplicação para outros locais, principalmente pela chuva e pelo vento, contaminando solos, sedimentos e recursos hídricos (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Dentre os processos de transferência ocorridos na natureza, cita-se a volatilização, adsorção, absorção, lixiviação e erosão. Também ocorrem processos degradativos, nos quais ocorrem alterações nas estruturas químicas dos agrotóxicos, como, por exemplo, a degradação fotoquímica, microbiana, química e o metabolismo (transformação química durante a absorção pelas plantas e animais) (PIERZYNSKI et al., 1994). Os agrotóxicos podem se acumular no corpo humano e, ainda que seja em pequenas concentrações, podem acarretar em sérios efeitos sobre a saúde (COELHO et al., 2012).

Os impactos dos agrotóxicos na saúde humana podem ser agudos ou crônicos, e estão relacionados principalmente aos processos neurológicos, reprodutivos e respiratórios (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

A classificação desses compostos em função dos seus efeitos aos seres humanos, que são decorrentes da exposição a esses agentes e resulta em diferentes classes toxicológicas, segue na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos conforme os efeitos à saúde humana

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg/kg)	Cor
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	5 – 50	Amarela
III	Medianamente tóxico	50 – 500	Azul
IV	Pouco tóxico	500 – 5000	Verde
-	Muito pouco tóxico	> 5000	-

Fonte: OPAS (1996)

Convém mencionar que a classificação acima está de acordo com os resultados de ensaios agudos realizados em laboratórios, os quais visam identificar a dosagem letal – DL do composto para 50% dos animais testados naquela concentração (PERES et al., 2003). Geralmente, a DL50 é estabelecida em ensaios com camundongos, no entanto, OPAS (1996) não menciona qual foi o organismo-teste utilizado.

Existem relatos de impactos dos agrotóxicos em diversos organismos específicos e a contaminação das águas e do solo interfere diretamente na qualidade de vida humana. Podem existir resíduos desses compostos em alimentos e na água potável, podendo torná-los carcinogênicos ao homem (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

De acordo com a ANVISA (2009), os agrotóxicos representam a segunda principal causa das intoxicações registradas no país, ficando atrás apenas dos medicamentos. Porém, ressalta-se que o número de casos em que o intoxicado chega a óbito é superior quando a intoxicação ocorre pelo contato com agrotóxicos. Essas intoxicações ocorrem, geralmente, durante o manuseio dos produtos comerciais para aplicação nos plantios.

Segundo Bombardi (2011), no período de 1999 a 2009 foram registrados cerca de 62 mil casos de intoxicação por agrotóxicos de uso agrícola. Atualmente, o registro dessas intoxicações é feito pelo SINITOX – Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas, vinculado à FIOCRUZ – Fundação Oswaldo Cruz, e pelo SINAN – Sistema de Informação de Agravos de Notificação, vinculado

ao Ministério da Saúde. Pires et al. (2005) afirmam, no entanto, que para cada caso registrado, existem 50 não notificados no Brasil.

Dentre as causas das intoxicações por agrotóxicos no país, os acidentes ocupacionais e as tentativas de suicídio representam a maioria dos registros. O número de mortes de 1999 a 2009 foi superior a uma centena em todos os estados da região Sul, bem como em São Paulo, Espírito Santo, Bahia e Goiás. No estado do Ceará e em Pernambuco foram notificadas mais de duzentas mortes no mesmo período (BOMBARDI, 2011).

Polastro (2005) realizou um estudo visando caracterizar o perfil das populações intoxicadas por agrotóxicos no Estado do Paraná nos anos de 1993 a 2000. Foram avaliadas as intoxicações agudas notificadas nesse período e o autor concluiu que o maior número de casos de intoxicação ocorreu em atividades relacionadas ao exercício profissional (53,1%). Também foi verificado que os inseticidas foram os agentes causadores de 37,9% das intoxicações e 42% das mortes. As principais vias de intoxicação identificadas foram: respiratória, digestiva e cutânea.

3.2.4 Atrazina

A atrazina (*6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine*) pertence ao grupo químico triazina. A descoberta e desenvolvimento dos herbicidas do grupo das triazinas ocorreu entre as décadas de 1950 e 1970, por um grupo de cientistas da companhia J.R. Geigy Ltd., fundada em 1758, na Suíça. Esses herbicidas são essenciais para a manutenção de culturas de alto rendimento, sendo utilizados para controle integrado de pragas e práticas de plantio de conservação (LEBARON et al., 2008; MÜLLER, 2008a).

Esse composto é um herbicida seletivo, com ação sistêmica, de pré e pós emergência, classificado como medianamente tóxico (Classe III) aos seres humanos e seu produto comercial apresenta potencial de periculosidade ambiental Classe II, caracterizando-se como um produto muito perigoso ao meio ambiente. Possui grande persistência no ambiente e é indicado para culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo. Também pode ser utilizado em cultivos de abacaxi, pinus, seringueira e sisal (MAPA, 2010; CETESB, 2017; NOROX, 2017).

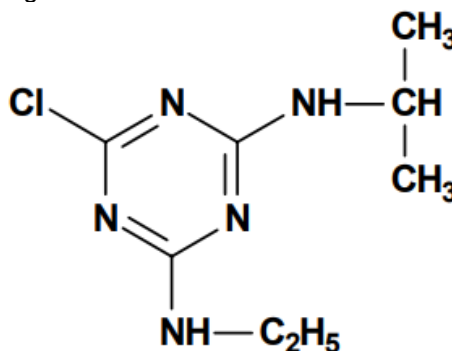
O registro para uso da atrazina foi realizado primeiramente na Suíça, em 1956, e nos Estados Unidos, em 1958, e, após isso, ela se tornou um dos mais

populares herbicidas, pela sua efetividade contra diversos tipos de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho. No ano de 2005, a atrazina era o herbicida mais utilizado em plantações de milho nos Estados Unidos (65% das áreas plantadas tratadas), seguido do glifosato (36% das áreas plantadas tratadas) (USEPA, 2006; LEBARON et al., 2008).

A atrazina é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular $C_8H_{14}ClN_5$ e CAS 1912-24-9. Segundo Coelho et al. (2012), é caracterizada quimicamente como um derivado nitrogenado, que possui caráter básico e é levemente polar.

A fórmula estrutural da atrazina está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural da atrazina



Fonte: IARC (1999)

Na Tabela 2 têm-se algumas propriedades físico-químicas da atrazina, de acordo com o que foi relatado por diversos autores.

Tabela 2 – Características físico-químicas da atrazina

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água ($mg L^{-1}$, 20-25°C)	33 (moderadamente solúvel)
Solubilidade em octanol ($g 100 mL^{-1}$)	0,82
Solubilidade em metanol ($g 100 mL^{-1}$)	1,4
Solubilidade em etanol ($g 100 mL^{-1}$)	1,5
Densidade ($g cm^{-3}$, 20°C)	1,187
Peso molecular ($g mol^{-1}$)	215,7
Ponto de fusão (°C)	172-175
Pressão de vapor (μPa , 20°C)	40
pKa (constante de dissociação)	1,70
Tamanho molecular (Å)	8,47

Fonte: USEPA (2006), IARC (1999), Royal Society of Chemistry (1991) e Coelho et al. (2012)

Estudos indicam que a atrazina apresenta baixa biodegradabilidade no ambiente, com meia-vida variando de 21 dias a períodos superiores a um ano. Devido a sua elevada mobilidade no solo, tanto a atrazina, quanto seus metabólitos, são encontrados com frequência em águas superficiais, subterrâneas e águas para abastecimento. Mesmo após sofrerem com as intempéries do ambiente durante décadas, esses compostos ainda podem ser detectados, indicando a necessidade de análises do seu comportamento em longas escalas de tempo (SOLOMON et al., 2008; JABLONOWSKI et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

A atrazina é um dos agrotóxicos mais utilizados nos Estados Unidos, Canadá e China. Na Europa, esse herbicida foi utilizado até o início dos anos 1990, quando foi severamente restrito e/ou banido na maioria dos países da União Europeia, devido ao fato da sua concentração em águas para abastecimento estar próxima dos limites permitidos. Em 2004, a utilização de atrazina foi oficialmente banida na União Europeia (UNIÃO EUROPEIA, 2004; USEPA, 2006; LEBARON et al., 2008; VANRAES et al., 2015).

No Brasil, o uso de atrazina é bastante frequente e ainda é permitido. No ano de 2012 foram comercializadas 27.139,56 toneladas de ingrediente ativo, em 2013 houve aumento para 28.394,91 toneladas e em 2014 o valor registrado foi de 13.911,37 toneladas, apresentando queda significativa. Em 2014, o estado do Paraná registrou a venda de 854,33 toneladas de ingrediente ativo de atrazina, representando a sexta colocação em relação aos estados que mais comercializam essa substância (IBAMA, 2017b).

A atrazina é um composto artificial, inibidor fotossintético e classificado como potencial disruptor endócrino, podendo atuar na estimulação da atividade da enzima aromatase, a qual converte testosterona em estrogênio. Estudos realizados com anfíbios indicaram o potencial desse composto em castrar e feminilizar indivíduos machos (SANDERSON et al., 2000; HAYES et al., 2006).

3.2.5 Simazina

A simazina (*6-chloro-N²,N⁴-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine*) pertence ao grupo químico triazina. É um herbicida inibidor fotossintético, com ação de pré-emergência, utilizado em uma grande variedade de culturas para controle de ervas daninhas. Assim como no caso da atrazina, a simazina é conhecida pela sua aplicação em plantações de milho. Suas propriedades herbicidas também foram

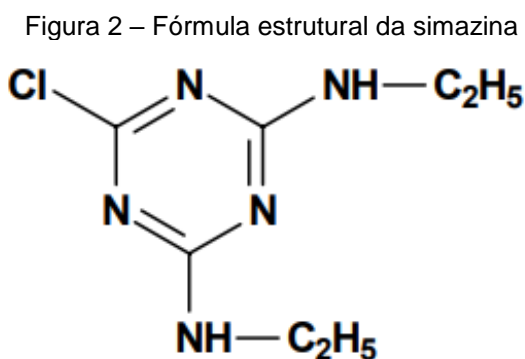
descobertas na Suíça, nos anos 50, pela empresa J.R. Geigy Ltd. e, atualmente, essa substância é frequentemente utilizada em conjunto com a atrazina em produtos comerciais (LEBARON et al., 2008; MÜLLER, 2008a; USEPA, 2009b).

Quanto à classificação do produto comercial, a simazina é medianamente tóxica (Classe III) aos seres humanos e muito perigosa ao meio ambiente (Classe II). Além da aplicação em pré-emergência, também é utilizada durante a pós-emergência de plantas infestantes em culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, dentre outras (SYNGENTA, 2008; ANVISA, 2017).

A simazina e seus metabólitos apresentam diversos graus de persistência em diferentes tipos de solo, variando conforme a estação do ano e com as condições do meio (aeróbias ou anaeróbias). A mobilidade e estabilidade desse composto faz com que ele seja detectado, ainda que em baixas concentrações, em ambientes rurais e urbanos, nas águas de chuva, águas subterrâneas e superficiais e, menos frequentemente, em águas tratadas para abastecimento. A meia-vida da simazina no solo pode variar de 46 a 174 dias (MAUCK et al., 1976; IARC, 1999).

Estudos de monitoramento apontam que a simazina e seus subprodutos de degradação são detectados com menor frequência do que a atrazina, tanto em amostras de solo, quanto em amostras de água (KOLPIN et al., 1997; TIERNEY et al., 1998).

A simazina é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular $C_7H_{12}ClN_5$ e CAS 122-34-9 (IUPAC, 2017). A fórmula estrutural da simazina está ilustrada na Figura 2.



Fonte: IARC (1999)

Na Tabela 3 têm-se algumas propriedades físico-químicas da simazina, de acordo com o que foi relatado por diversos autores.

Tabela 3 – Características físico-químicas da simazina

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água (mg L^{-1} , 20°C)	5 (baixa solubilidade)
Solubilidade em octanol ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$)	0,039
Solubilidade em metanol ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$)	0,04
Solubilidade em etanol ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$)	0,057
Densidade (g cm^{-3} , 20°C)	1,302
Peso molecular (g mol^{-1})	201,7
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	226
Pressão de vapor (μPa , 20°C)	0,81
pKa (constante de dissociação)	1,62
Tamanho molecular (Å)	7,5

Fonte: IUPAC (2017); IARC (1999); Sannino et al. (2015).

O uso de simazina é restrito em países da Europa. No Brasil, sua utilização ainda é permitida. No ano de 2012 foram comercializadas 89,70 toneladas de ingrediente ativo, em 2013 houve aumento para 1.038,89 toneladas e em 2014 o valor registrado foi de 491,78 toneladas, apresentando queda significativa. Em 2014, o estado do Paraná registrou a venda de 74,83 toneladas de ingrediente ativo de simazina, representando a terceira colocação em relação aos estados que mais comercializam essa substância (UNIÃO EUROPEIA, 1991; IBAMA, 2017b).

3.3 TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

As águas naturais possuem substâncias necessárias aos organismos vivos, sendo, portanto, uma fonte essencial à sobrevivência humana, vegetal e animal. No entanto, essas águas podem conter organismos e substâncias prejudiciais à saúde humana, devendo passar por tratamento adequado para que possam ser utilizadas para abastecimento (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

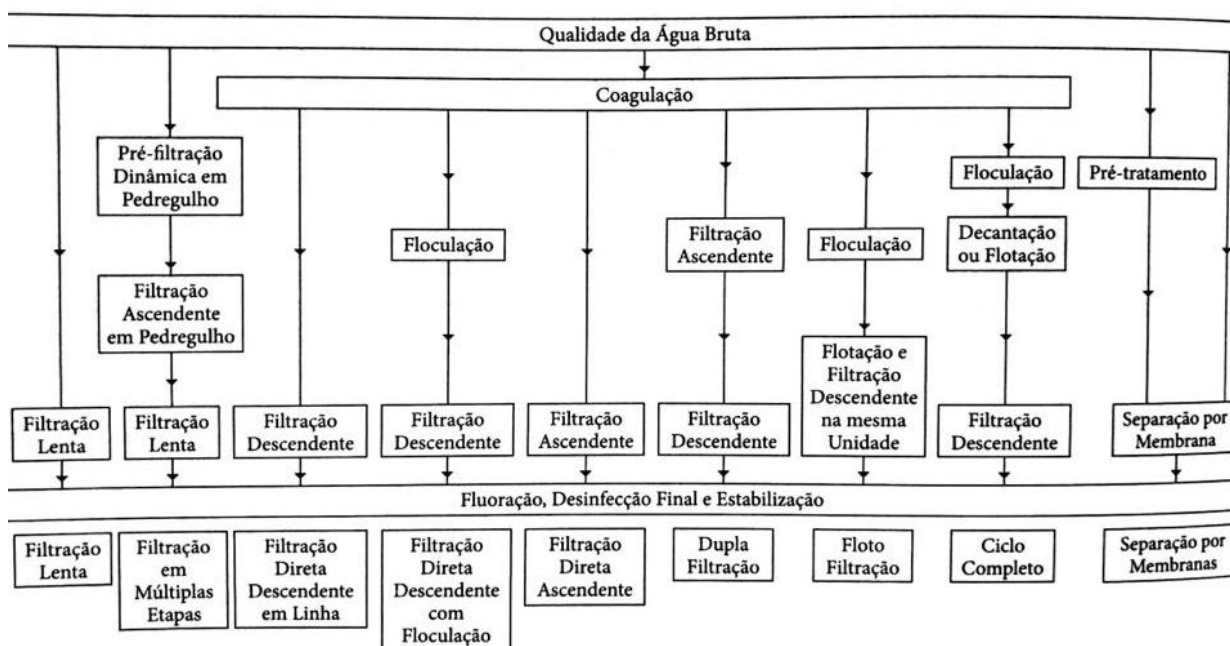
As Estações de Tratamento de Água – ETAs foram criadas com foco na eliminação dos riscos à saúde presentes nas águas utilizadas para abastecimento. A seleção da técnica de tratamento deve considerar os conceitos de múltiplas barreiras, tratamento integrado e tratamento por objetivos. O termo múltiplas barreiras está relacionado à necessidade de adoção de mais de uma etapa de

tratamento, visto que essas etapas irão, em conjunto, auxiliar na produção de água com qualidade satisfatória. O tratamento integrado considera que as barreiras devem estar combinadas de forma a alcançar o efeito desejado. Já o tratamento por objetivos leva em conta que cada fase possui suas metas específicas de remoção de contaminantes (SÁNCHEZ et al., 2006).

O tratamento de água engloba a remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e demais substâncias prejudiciais. As tecnologias de tratamento de água podem ser classificadas em dois grupos distintos: sem coagulação química e com coagulação química. Ambas podem ou não ser precedidas de técnicas de pré-tratamento, dependendo da qualidade da água bruta (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Na Figura 3 podem ser visualizadas as principais técnicas de tratamento de água. Observa-se que a água, após ser quimicamente coagulada, pode passar por diversas etapas até chegar aos filtros.

Figura 3 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano



Fonte: Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017)

Os serviços públicos de abastecimento são responsáveis pelo fornecimento de água de boa qualidade e, no Brasil, o processo de tratamento de água mais utilizado é denominado de tecnologia de ciclo completo.

É importante mencionar que, dentre os diversos métodos de tratamento de águas contendo agrotóxicos, os relatos da literatura indicam a capacidade de remoção de até 40% pelo tratamento por ciclo completo e de cerca de 95% pela técnica de adsorção em carvão ativado, dependendo do agrotóxico (SENS et al., 2009; ZANINI et al., 2014).

A Tabela 4 apresenta as principais técnicas de tratamento, bem como a porcentagem de remoção de agrotóxicos diversos frequentemente encontrados em mananciais de abastecimento.

Tabela 4 – Principais técnicas de tratamento para remoção de agrotóxicos e porcentagem de remoção de cada tratamento

Técnica de tratamento	Agrotóxico estudado	Porcentagem de remoção	Comentários	Referências
Ciclo completo	Alaclor, metolacoloro, atrazina, cianazina, simazina e linuron	0 – 24%	Tecnologia ineficiente na remoção dos agrotóxicos estudados	Miltner et al. (1989)
	Atrazina, simazina, cianina, linuron 2,4-D e lindano	0 – 40%		Lambert e Graham (1995)
	Diuron e Hexazinona	0% após a filtração, 9,5% de remoção de diuron e 2% de hexazinona após 24 h de cloração		Rosa (2008)
	Diuron e Hexazinona	5% de remoção de diuron e 40% de hexazinona		Paschoalato et al. (2009)
Oxidação	Glifosato	≈97%	Utilizando dosagem de cloro de 2,1 mg L ⁻¹ , com tempo de contato de 7,5 minutos	Speth (1993)
Filtração lenta	Atrazina	89%	Filtro lento com camada única de areia	Coelho e Di Bernardo (2003)
Filtração direta	Carbofurano	2,5%	A água bruta continha em torno de 70 µg L ⁻¹ de carbofurano e com a aplicação de 4 mg L ⁻¹ de O ₃ a remoção foi satisfatória	Sens et al. (2004)
Filtração direta com pré-oxidação		95%		
Carvão Ativado Granular (CAG)	2,4-D	95%	Leito de CAG precedido de filtração rápida	CANADÁ (2007)
	Diuron e hexazinona	>99,8%	Eficiência após ciclo completo associado à adsorção em CAG	Rosa (2008)
Carvão Ativado Pulverizado (CAP)	Diuron e hexazinona	>98,8%	Eficiência após ciclo completo associado à adsorção em CAP	Paschoalato et al. (2009)
Filtração em membranas	Atrazina	>97%	Remoção em membrana de nanofiltração	Plakas e Karabelas (2008)

Fonte: a autora (2017)

3.3.1 Tratamento por ciclo completo

As impurezas presentes na água, tais como partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e organismos, possuem carga superficial negativa, que impede que elas se aproximem umas das outras. Para que essas impurezas sejam removidas, é necessário alterar algumas das suas características e também os aspectos da água. Nesse contexto, o tratamento pela técnica de ciclo completo é realizado seguindo as etapas de coagulação, floculação, decantação/flotação, filtração, desinfecção, fluoreação e correção de pH. Esta técnica necessita de estudos preliminares para escolha do coagulante e dos compostos para correção de pH (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; PASCHOALATO et al., 2009; DI BERNARDO et al., 2011).

A sustentabilidade técnica e ambiental dos sistemas de tratamento de água pode ser garantida pelo uso de projetos de ETAs cuja concepção é baseada em dados de laboratório obtidos em reatores estáticos ou, preferivelmente, em instalações piloto de escoamento contínuo. Para determinar as características ideais do tratamento por ciclo completo para cada água em particular, é necessário realizar ensaios de tratabilidade. Esses ensaios utilizam reatores estáticos ou equipamento jarteste, por exemplo, além dos equipamentos para determinação dos parâmetros de qualidade da água (DI BERNARDO et al., 2011).

No tratamento por ciclo completo, os coagulantes mais utilizados são, geralmente, sais de alumínio e ferro, como o cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio – PAC. A coagulação ocorre na unidade de mistura rápida (hidráulica ou mecanizada), com predomínio do mecanismo de varredura, com redução da força de repulsão eletrostática e dominância das forças de atração de Van der Waals, concorrendo, assim, para a desestabilização do sistema coloidal e formação de precipitados do metal do coagulante, nos quais são aprisionadas as impurezas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2008).

Após a coagulação, a água é submetida a agitação lenta por certo período de tempo, de maneira que os flocos atinjam tamanho e massa específica suficientes para serem removidos por sedimentação ou flotação. Esse mecanismo é denominado floculação e pode ocorrer em unidades mecanizadas ou hidráulicas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O processo de decantação pode ser realizado em decantadores convencionais ou de alta taxa, quando são utilizados módulos tubulares ou placas planas paralelas. A água clarificada produzida pelos decantadores passa, então, para a etapa de filtração, em unidades de escoamento descendente. Os filtros contêm materiais granulares de granulometria apropriada, tais como areia ou antracito e areia.

Antes de ser encaminhada para o consumo humano, a água filtrada passa pelos processos de fluoração, desinfecção e correção de pH, conforme recomendações da Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011. Para a correção do pH é comum a utilização de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. A desinfecção é comumente feita pela cloração, através da aplicação de hipoclorito de sódio ou cálcio ou cloro gasoso, a depender do porte da ETA. Convém ressaltar que o processo de cloração da água pode gerar subprodutos da desinfecção, tais como ácidos haloacéticos e trihalometanos, que são prejudiciais à saúde (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; BRASIL, 2011; VOLTAN, 2014).

3.3.2 Remoção de agrotóxicos pelo tratamento por ciclo completo

Diversos autores relatam que o processo de tratamento por ciclo completo não é eficiente para a remoção dos microcontaminantes orgânicos presentes nas águas, ainda que em baixas concentrações (STACKELBERG et al., 2007; HLADIK et al., 2008; YANG et al., 2010; JIN; PELDSZUZ, 2012). Sendo assim, embora essa técnica de tratamento seja a mais utilizada nas ETAs brasileiras, ela não garante a remoção de agrotóxicos.

Análises realizadas no Canadá e no Brasil com o agrotóxico 2,4-D, por exemplo, apontaram que não há remoção desse contaminante no tratamento convencional (BYRTUS et al., 2004; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LEAL, 2013; GUERRA et al., 2015).

Miltner et al. (1989) realizaram estudo nos Estados Unidos sobre a eficiência do tratamento de água convencional (clarificação, filtração, remoção de dureza, recarbonatação e cloração) para a remoção dos agrotóxicos alaclor, metolacolor, atrazina, cianazina, simazina e linuron. Os autores verificaram que apenas uma pequena porcentagem das concentrações dos agrotóxicos avaliados foi removida, chegando ao valor máximo de remoção de 24% para o alaclor.

Lambert e Graham (1995) analisaram a eficiência de remoção de atrazina, simazina, cianina, linuron, 2,4-D e lindano em sistemas de tratamento convencional e observaram que a remoção destes compostos variou de 0 a 40%, sendo que, para o 2,4-D a remoção foi nula. Coelho (2002) realizou estudos com a atrazina e também relatou que o processo convencional de tratamento é ineficiente para a remoção do composto.

Portanto, é necessária a adoção de tecnologias de pré ou pós-tratamento que complementem o tratamento por ciclo completo, sejam viáveis, econômica e ambientalmente, e satisfatórias para a remoção de agrotóxicos, sem que haja a formação de subprodutos potencialmente tóxicos (ROSA, 2008; VOLTAN et al., 2016).

Na Tabela 5 são mostradas as eficiências de remoção de diferentes agrotóxicos após o tratamento de água pela técnica de ciclo completo, de acordo com alguns estudos da literatura.

Tabela 5 – Resumo das eficiências de remoção de diferentes agrotóxicos após o tratamento de água pela técnica de ciclo completo

Características iniciais	Coagulante	Dosagem	pH	Eficiência de remoção	Referência
Alaclor: 6,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ Metolacloro: 12,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Atrazina: 7,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cianazina: 2,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ Simazina: 0,59 $\mu\text{g L}^{-1}$	Alumínio	15-30 $\text{mg Al}^{3+} \text{L}^{-1}$	7,5- 8,3	Alaclor: 24% Metolacloro: 17% Atrazina: 14% Cianazina: 20% Simazina: 10%	Miltner et al. (1989)
Atrazina: 47 ng L^{-1} DDT: 70 ng L^{-1}	Sulfato de alumínio	6,3 $\text{mg Al}^{3+} \text{L}^{-1}$	6,8	Atrazina: 0% DDT: 36%	Westerhoff et al. (2005)
Atrazina: 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Simazina: 3 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de alumínio e cloreto férrico	20 a 107 $\text{mg sulfato de alumínio L}^{-1}$, 25 a 169 $\text{mg cloreto férrico L}^{-1}$	6,8	0%	Jiang e Adams (2006)
Diuron: 16,67 mg L^{-1} Hexazinona: 5,34 mg L^{-1}	Sulfato de alumínio	40 mg L^{-1}	6,67	Diuron: 5% Hexazinona: 40%	Paschoalato et al. (2009)
2,4-D: 45 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de alumínio	15 mg L^{-1}	6,8- 7,2	0%	Leal (2013)

Fonte: a autora (2017)

3.4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

A adsorção é a transferência de uma ou mais substâncias de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida, através de forças atrativas. As

moléculas que são adsorvidas na interfase líquido/sólido são denominadas adsorvato e o material sólido é o adsorvente. Esse processo é influenciado pela estrutura molecular do adsorvente, pela solubilidade do soluto, pelo pH e pela temperatura do meio (ALBUQUERQUE JÚNIOR, 2002; YIN et al., 2016).

Diversos fatores intrínsecos ao adsorvente interferem na capacidade adsorvativa, resultantes do tipo de ativação e do material de origem, dentre os quais destacam-se: distribuição de volume específico, área de superfície específica, presença de grupos funcionais de superfície e pH. Além disso, as condições experimentais (temperatura, tempo de contato, agitação e presença de compostos competindo pelos sítios de adsorção) também afetam na eficiência da adsorção, favorecendo ou dificultando esse processo (KURODA et al., 2005).

Há dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração (forças de Van der Waals), que aprisionam as moléculas fisicamente ao carvão. É o resultado de forças de atração intermoleculares relativamente fracas entre o adsorvato e o adsorvente, e só ocorre quando as forças de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são superiores às forças entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, de maneira que a natureza química do adsorvato se mantém. Nesse tipo de adsorção, a energia produzida é da mesma ordem da entalpia de condensação, sendo que o processo é sempre exotérmico e reversível (DROGUETT, 1983; WEBB; ORR, 1997; FERNANDES, 2005).

A adsorção química ocorre por meio de interações (covalentes ou iônicas) muito mais fortes do que as da adsorção física e com elevado calor de adsorção, ou seja, a entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. O adsorvato é fixado fortemente à superfície do adsorvente, e as moléculas são atraídas para os centros ativos. Durante a adsorção química, o adsorvato se divide em átomos, radicais ou íons que formam ligações com os sítios de adsorção e, muitas vezes, o processo é irreversível, sendo difícil separar o adsorvato do adsorvente (DROGUETT, 1983; NOLL et al., 1992; WEBB; ORR, 1997; BRANDÃO; SILVA, 2006).

Dentre diversos tipos de adsorventes utilizados no tratamento de água, o uso do carvão ativado se destaca no Brasil. Pode-se remover diversas substâncias que conferem mutagenicidade e toxicidade às águas por meio do uso de carvão ativado, tais como agrotóxicos. A capacidade de adsorção da substância depende da sua

massa molecular, a qual está relacionada ao tamanho dos poros do carvão ativado. Sendo assim, é necessário o estudo das propriedades de diferentes tipos de carvão, em escala de bancada ou instalação piloto, quando se pretende otimizar a remoção de um determinado contaminante orgânico (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O carvão ativado pode ser do tipo pulverizado – CAP ou granular – CAG. O CAP geralmente é aplicado na água na forma de suspensão, na captação ou durante a mistura rápida, e o CAG é utilizado em colunas (filtros), após a filtração em areia (USEPA, 2011; GUERRA et al., 2015). Geralmente a eficiência de adsorção em CAP é inferior à do CAG, visto que as colunas de CAG costumam receber água já filtrada como afluente. O CAG possui pequenos poros, com grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A literatura apresenta resultados positivos em relação à utilização de adsorção em carvão ativado, seja sozinho ou de forma combinada, para auxiliar no tratamento convencional de águas visando a remoção de agrotóxicos (ROSA, 2008; PASCHOALATO et al., 2009; LEAL, 2013; GUERRA, 2014). A Tabela 6 apresenta algumas vantagens e desvantagens da utilização de CAP e CAG no tratamento de água.

Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da utilização de CAP e CAG no tratamento de água

	Tipos de carvão ativado	
	Pulverizado	Granular
Vantagens	Custo de investimento inicial inferior ao do CAG. Emprego sazonal e possibilidade de variação da dosagem.	Possibilidade de regeneração. Possibilidade de utilização na presença constante de contaminantes.
Desvantagens	Maior geração de lodo. Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida.	Maior custo quando comparado ao CAP.

Fonte: adaptado de Snoeyink e Summers (1999) e Di Bernardo e Dantas (2005)

3.4.1 Propriedades do carvão ativado

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais. No Brasil, é comum a utilização de madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco como matéria-prima. A produção envolve a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos e é realizada após

a preparação da granulometria desejada. As principais propriedades do carvão ativado estão relacionadas à origem do material utilizado na fabricação (vegetal, mineral ou animal) e ao tipo de ativação (física, química ou plasma) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; DI BERNARDO et al., 2011).

Em relação ao tamanho dos grãos e coeficiente de desuniformidade, o CAG costuma possuir grãos com tamanho entre 0,42 e 2,4 mm, com coeficiente de 1,5 a 2,0, favorecendo a estratificação durante a lavagem com água. O CAP possui grãos com tamanho variando de 0,01 e 0,10 mm, com 90% dos grãos menor do que 0,044 mm. A massa específica aparente – MEA do carvão é dada pela massa da amostra dividida pelo volume total (grãos e ar entre os vazios intergranulares). A MEA do CAG varia de 350 a 500 kg m⁻³ e a do CAP costuma ser de 350 a 750 kg m⁻³. A massa específica dos grãos – MEG (massa dos grãos dividida pelo volume dos grãos) varia de 0,6 a 0,8 kg m⁻³ (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

De acordo com a IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada, ou *International Union of Pure and Applied Chemistry*, os poros dos carvões ativados podem ser classificados em função de seus diâmetros, conforme descrito na Tabela 7 (IUPAC, 1985).

Tabela 7 – Classificação dos poros de acordo com o diâmetro e a função associada a cada tipo de porosidade

Tipo de poro	Diâmetro		Principal função
	(nm)	(Å)	
Macroporos	>50	>500	Não possuem importância para a adsorção, mas servem de meio de transporte para moléculas gasosas.
Mesoporos	2 – 50	20 – 500	Adsorção de grandes moléculas, proporcionando a maioria da área superficial para carvões que são impregnados com produtos químicos.
Microporos	Secundários: 0,8 – 2 Primários: <0,8	8-20 <8	Alta capacidade de adsorção de moléculas com pequenas dimensões, tais como gases e solventes.

Fonte: IUPAC (1985), Gregg e Sing (1982) e IUPAC (1972)

Diversas propriedades podem ser utilizadas para descrever as características dos carvões ativados, tais como: número de melaço ou índice de descoloração; índice de fenol – IF; índice de azul de metileno – IAM; número de iodo – NI; área superficial; distribuição do tamanho dos poros; densidade; resistência à abrasão;

teor de umidade; dureza; e teor de cinzas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; BRANDÃO; SILVA, 2006).

O número de melaço tem relação com a capacidade do carvão em adsorver moléculas de grande massa molar. O IF, de acordo com a NBR 12074/1991, é definido como a quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessária para reduzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 200 a 20 mg L⁻¹ (ABNT, 1991a; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O IAM expressa a capacidade do carvão ativado de adsorver moléculas com tamanho similar à do azul de metileno e possui relação com a área superficial dos poros maiores que 1,5 nm. Segundo a norma japonesa JIS K 1474/1991, é a quantidade de azul de metileno adsorvido, em mg por g de carvão, quando a concentração residual é de 0,24 mg L⁻¹ (JIS, 1991; DI BERNARDO et al., 2011).

Já o NI define a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão em condições específicas e possui relação com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular. Também é definido pela NBR 12073/1991 como a quantidade de iodo adsorvido, em mg por g de carvão, quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 2,5 g L⁻¹ (ABNT, 1991b; DI BERNARDO et al., 2011).

Segundo Warhurst et al. (1997) e El-Hendawy et al. (2001), o NI está relacionado à microporosidade do carvão ativado, visto que requer poros com abertura inferior a 1 nm, enquanto o IAM está relacionado à mesoporosidade, pois requer poros com abertura próxima a 2 nm.

A Tabela 8 apresenta um levantamento bibliográfico acerca das características dos carvões ativados utilizados em trabalhos relacionados ao tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos diversos.

Tabela 8 – Características de carvões ativados utilizados para remoção de agrotóxicos em águas

Tipo de Carvão	Matéria-prima	Agrotóxico estudado	IAM (mg g ⁻¹)	NI (mg g ⁻¹)	Umidade (%)	Teor de cinzas (%)	Densidade/massa específica real (g cm ⁻³)	Área de superfície específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	pH	Referência
-	Resina fenólica	Atrazina	-	-	-	-	-	877-2999	-	0,307-1,474	-	Pelekani e Snoeyink (2000)
CAG	-	Atrazina	-	-	-	24,17	1,75	560	-	-	-	Coelho e Vazzoler (2005)
CAP	-	Atrazina e simazina	-	-	-	-	-	1027 e 546	-	-	-	Jiang e Adams (2006)
CAG	Babaçu	Diuron e hexazinona	170	1028,80	3,55	8,9	2,9001	118,639	-	-	9,5	Rosa (2008)
CAP	Babaçu	Diuron e hexazinona	120	940	-	-	-	134,2	-	-	-	Paschoalato et al. (2009)
CAG	Babaçu	Diuron e hexazinona	170	1030	-	-	-	118,6	-	-	-	
CAG	Betuminoso	2,4-D e glifosato	170	850	8	9	0,50	-	0,164	0,272	-	Gorza (2012)
CAG	-	Atrazina	-	-	-	1	1,8-2,1	925	-	-	-	Rambabu et al. (2012)
CAG	Casca de coco	Atrazina	-	530	-	-	0,45-0,55	567	0,072	0,315	-	Coelho et al. (2012)
CAG	Casca de coco	Atrazina e metabólitos	-	-	-	-	-	576	-	0,315	-	Coelho e Di Bernardo (2012)
CAP	Casca de coco e pinus	2,4-D	-	643,92-537,55	-	-	-	522- 601	0,03-0,10	0,25-0,29	-	Loureiro (2012)
CAG	Casca de coco		-	465,53-654,51	-	-	-	662- 785	0,03-0,10	0,35-0,38	-	
CAP	Coco	Atrazina	-	-	5	-	1,8-2,1	900-1100	-	-	-	Nam et al. (2014)
CAP	Babaçu	Diuron e hexazinona	120	939,1	6,38	13,19	2,42	-	-	-	9,57	Voltan (2014)
CAG			170	1028,8	3,55	8,9	2,9	-	-	-	9,55	
CAG	Babaçu	Atrazina	-	Mín 800	Máx 10	-	0,40	-	-	-	9-10	Fernandes (2016)
	Coco		-	Mín 800	Máx 10	-	0,40-0,55	-	-	-	6-8	
	Dendê		-	Mín 900	Máx 10	-	0,50	-	-	-	7,0	
CAG	Babaçu	Diuron e hexazinona	170	1028,80	3,55	8,9	2,9	-	-	-	9,5	Voltan et al. (2016)
CAP	Palha de milho	Atrazina	-	-	-	-	-	466,37	0,0932	-	-	Tan et al. (2016)

Fonte: a autora (2017)

A NBR 11834/1991 estipula um limite mínimo para o NI de 600 mg g^{-1} e máximo para o IF de $2,5 \text{ g L}^{-1}$, para carvões a serem aplicados no tratamento de águas para abastecimento (ABNT, 1991c). Para a adsorção de moléculas de agrotóxicos, que possuem massa molecular geralmente inferior a 500 Da, a capacidade adsorptiva do carvão ativado pode ser avaliada pelo NI. Nesse caso, quanto maior for o NI, provavelmente maior será a eficiência do carvão (DI BERNARDO et al., 2011).

3.4.2 Carvão ativado pulverizado – CAP

A utilização de CAP nas ETAs ocorre em situações de acidente ou no caso da detecção de contaminantes na água bruta, de maneira sazonal. Apesar do CAG apresentar como vantagem a possibilidade de regeneração, o CAP é mais comum, devido à facilidade de adaptação em instalações existentes, sem necessidade de investimento extra (USEPA, 2011; GUERRA et al., 2015).

Carvões ativados pulverizados são comumente utilizados para adsorção de compostos orgânicos e cloro, remoção de gostos e odores (parâmetros organolépticos). São fornecidos em sacos ou a granel e podem ser de origem vegetal e mineral. Os CAPs de origem animal, preparados com osso, não são comuns na aplicação para tratamento de águas para consumo humano (SNOEYINK; SUMMERS, 1999; DI BERNARDO et al., 2011).

O CAP pode ser dosado na água bruta por via seca ou úmida, na forma de suspensão. No momento em que ele é misturado à água bruta, entra em contato com as partículas orgânicas e age durante certo tempo de contato, sendo removido junto com o lodo dos decantadores ou no momento da lavagem dos meios filtrantes (DUARTE, 2011).

O momento de aplicação do CAP quando associado ao tratamento por ciclo completo pode variar, sendo geralmente adicionado na captação de água bruta, opção que fornece um maior tempo de contato, ou na etapa de coagulação. O uso durante a coagulação fornece boa mistura e tempo de contato razoável, porém pode haver interferência entre os processos de adsorção e a coagulação. Outra opção é a adição de CAP na entrada dos filtros, sendo que, apesar desta minimizar as interferências no processo de adsorção, é preciso cautela para que a qualidade da água filtrada não seja prejudicada e não haja efeitos na carreira de filtração (MÜLLER, 2008b).

Antes da escolha do ponto de aplicação do CAP, é necessário considerar o tempo de contato necessário e o ponto de aplicação dos produtos químicos, para que a qualidade da água distribuída à população seja garantida (FRANCISCO, 2016). A Tabela 9 faz uma comparação entre as vantagens e desvantagens da utilização de CAP em diferentes pontos de aplicação.

Tabela 9 – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação

Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Captação	Maior tempo de contato	Maior consumo de carvão (competição pelos sítios de adsorção das impurezas da água bruta)
Antes da mistura rápida	Excelente mistura e ausência de interferência do coagulante	Competição por parte de algumas impurezas que poderiam ser removidas pela coagulação
Mistura rápida	Boa mistura e tempo de contato razoável	Interferência do coagulante no processo adsorativo
Antes do filtro	Competição pelos sítios de adsorção diminui	Redução da carreira de filtração, transpasse do carvão e comprometimento da água filtrada

Fonte: adaptado por Brady (1990)

Adams e Watson (1996) estudaram a adsorção de s-triazinas, incluindo a atrazina e alguns metabólitos, em CAP proveniente de carvão betuminoso. Para concentrações iniciais de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina, obtiveram remoção de 85% para dosagem de CAP de $0,465 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados indicaram queda significativa na capacidade de adsorção dos metabólitos quando comparada à adsorção de atrazina, visto que foram necessárias dosagens maiores de CAP para remoção dos metabólitos.

Jiang e Adams (2006) avaliaram a remoção de seis s-triazinas, incluindo atrazina e simazina, por diversas técnicas de tratamento de água. Os autores utilizaram CAPs produzidos por duas empresas diferentes e ambos foram eficientes na adsorção dos compostos. Para concentração inicial de atrazina de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e dosagem de CAP de 20 mg L^{-1} , os dois CAPs utilizados apresentaram remoções superiores a 90%, tanto em água deionizada quanto em água de rio. Para dosagem de CAP de 30 mg L^{-1} , as remoções de atrazina chegaram a 100%.

Segundo Jiang e Adams (2006), para dosagens de CAP de 1 ou 2 mg L^{-1} , comumente utilizadas em ETAs para remoção de sabor e odor, observou-se remoção bastante limitada das s-triazinas estudadas, menores que 40% para água de rio e menores do que 60% para água deionizada.

Nam et al. (2014) realizaram estudo sobre as características de adsorção de diversos microcontaminantes hidrofílicos e hidrofóbicos (dentre eles, a atrazina)

utilizando CAP de coco. Os autores variaram as dosagens de CAP de 1 a 20 mg L⁻¹, para concentração inicial de atrazina de 100 ng L⁻¹ e tempo de contato de 4 horas. Os experimentos foram realizados em equipamento Jarsteste e, como resultado, foi observado que dosagens de CAP superiores a 5 mg L⁻¹ resultaram em remoções de atrazina acima de 90%.

Paschoalato et al. (2009) executaram experimentos em equipamento Jarsteste, simulando o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP para remoção de diuron (16,67 mg L⁻¹) e hexazinona (5,34 mg L⁻¹). Para dosagens de CAP de babaçu de 250 mg L⁻¹, eles obtiveram remoções superiores a 98,8% para ambos os compostos.

3.4.3 Carvão ativado granular – CAG

Os CAGs costumam ser utilizados para adsorção de compostos orgânicos em colunas de filtração. São fornecidos em sacos de 20 a 30 kg, produzidos com matéria-prima de origem vegetal ou mineral. Os CAGs provenientes de osso animal também não são utilizados no tratamento de água (DI BERNARDO et al., 2011). A utilização do CAG no tratamento de água ocorre, geralmente, pela adoção de meios filtrantes, pelos quais a água permeia, permitindo que os poluentes sejam adsorvidos à superfície dos poros do carvão (BRANDÃO; SILVA, 2006).

Esse tipo de carvão é utilizado como barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas, além de também ser eficiente para controle de substâncias causadoras de sabor e odor. Tem como vantagem a possibilidade de regeneração e também apresenta taxa de uso por unidade de volume de água tratada inferior à do CAP. No entanto, necessita de estrutura adaptada, com tubulação para distribuir a vazão nos momentos de substituição do carvão saturado. Além disso, quando saturado, pode haver transpasse de compostos que foram previamente adsorvidos (CRITTENDEN et al., 2005).

A utilização de CAG é um dos métodos mais eficientes para remoção de microcontaminantes, embora ele tenha como limitação a necessidade de troca ou regeneração periódica do leito filtrante, visto que o tempo de vida do carvão quando em contato com compostos orgânicos tende a ser curto. O processo de regeneração é realizado para recuperar a capacidade de adsorção do CAG e pode ser feito de diversas formas: através da oxidação do material adsorvido, com uso de vapor para

purgar o material adsorvido, utilizando solventes ou removendo biologicamente os compostos adsorvidos (GORZA, 2012).

O CAG pode ser utilizado de maneira combinada à filtração, em etapa de filtração/adsorção, ou como pós-adsorção, quando o filtro de CAG é posicionado após a filtração rápida. Quando comparado ao tratamento utilizando CAP, o CAG costuma apresentar maior eficiência de adsorção e facilidade de operação, embora apresente maior custo para implantação dos filtros (BRANDÃO; SILVA, 2006; DI BERNARDO et al., 2006).

Coelho (2002), utilizando filtro lento de areia com camada intermediária de carvão ativado granular para remoção de atrazina obteve eficiências de remoção de cerca de 99,9%, para concentrações iniciais variando de 2 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Coelho e Di Bernardo (2012) avaliaram a remoção de atrazina e metabólitos pela técnica de filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular, em escala piloto, para remoção de atrazina. As concentrações no afluente variaram de 0,20 a 287 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina e de 57 a 101 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina e seus metabólitos. O experimento obteve valores efluentes inferiores a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, quando a concentração no afluente foi inferior a 24 $\mu\text{g L}^{-1}$, até o 63º dia de operação. Somente no final da carreira, no 82º dia de operação, o valor de atrazina foi inferior a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para concentração no afluente igual a 219 $\mu\text{g L}^{-1}$. No geral, o processo de filtração lenta com camada intermediária de CAG foi eficiente na remoção de atrazina para concentração no afluente inferior a 147 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Paschoalato et al. (2009) executaram experimentos em equipamento Jarteste, simulando o tratamento por ciclo completo, acoplado a filtros de CAG de babaçu para remoção de diuron (16,67 mg L^{-1}) e hexazinona (5,34 mg L^{-1}). Os autores obtiveram remoções superiores a 99,7% para ambos os compostos.

3.4.4 Remoção de agrotóxicos pela adsorção em carvão ativado

Diversos autores realizaram estudos utilizando adsorção em carvão ativado, de maneira isolada ou combinada ao ciclo completo e outras técnicas de tratamento. Na Tabela 10 é apresentado um resumo das eficiências de remoção de agrotóxicos obtidas pela literatura após a adsorção em CAP e CAG.

Tabela 10 – Resumo das eficiências de remoção de agrotóxicos distintos após adsorção em CAP e CAG

Características iniciais	Características do carvão ativado	Dosagem/altura do carvão	Tempo de contato	Eficiência de remoção	Referência
Atrazina: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAP betuminoso	0,465 mg L^{-1}	-	85%	Adams e Watson (1996)
Atrazina: 2 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAG, NI > 400 mg g^{-1}	Altura do meio filtrante = 30 cm	4,2 horas	Após filtração lenta em filtro de areia com camada intermediária de CAG: $\approx 99,9\%$	Coelho (2002)
Atrazina: 5 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAP, área BET = 546 a 1027 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	30 mg L^{-1}	4 horas	100% (em água de rio e deionizada)	Jiang e Adams (2006)
Simazina: 3 $\mu\text{g L}^{-1}$		5 mg L^{-1}	4 horas	75% (em água de rio)	
Diuron: 17,44 mg L^{-1} Hexazinona: 5,58 mg L^{-1}	CAG de babaçu, NI = 1028,80 mg g^{-1}	Altura do meio filtrante = 15 cm	10 min	Após ciclo completo + CAG: Diuron: 99,96% Hexazinona: 99,87%	Rosa (2008)
Diuron: 16,67 mg L^{-1} Hexazinona: 5,34 mg L^{-1}	CAP de babaçu, NI = 940 mg g^{-1}	250 mg L^{-1}	Aplicação de CAP antes da coagulação	Após ciclo completo + CAP: >98,8%	Paschoalato et al. (2009)
	CAG de babaçu, NI = 1030 mg g^{-1}	-	20 min	Após ciclo completo + CAG: >99,7%	
Atrazina: 0,20 a 287 $\mu\text{g L}^{-1}$ Atrazina e metabólitos: 57 a 101 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAG de casca de coco, volume de microporos = 0,315 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Altura do meio filtrante = 30 cm	1,8 horas	91,7% até o 63º dia de operação, 99,1% no 82º dia de operação	Coelho e Di Bernardo (2012)
2,4-D: 60 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAP de casca de coco e pinus, NI = 617,67 e 630,45 mg g^{-1}	10 a 150 mg L^{-1}	15 e 30 min	Após ciclo completo + CAP: >95% para dosagem de 150 mg L^{-1}	Leal (2013)
Atrazina: 100 ng L^{-1}	CAP de coco, área BET = 900-1100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1, 5 e 20 mg L^{-1}	4 horas	>90% para dosagens superiores a 5 mg L^{-1}	Nam et al. (2014)
2,4-D: 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	CAP de casca de coco, NI = 606,35 mg g^{-1}	42 e 100 mg L^{-1}	<30 min	Após ciclo completo + CAP: 53% para dosagem de 42 mg CAP L^{-1} e 71% para 100 mg CAP L^{-1}	Guerra (2014)
Atrazina: 10 mg L^{-1}	CAP de palha de milho, área superficial BET = 466,37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,5 a 30 mg L^{-1}	-	$\approx 85\%$	Tan et al. (2016)

Fonte: a autora (2017)

3.4.5 Isoterma de Freundlich

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a sua capacidade de adsorção, ou seja, a quantidade de substância que pode ser retida na sua superfície. Diversos modelos matemáticos buscam descrever a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de adsorvente, sendo que a isoterma de Freundlich é um dos modelos mais utilizados (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Para estimar a capacidade máxima de adsorção de substâncias, é preciso obter informações acerca do equilíbrio de adsorção. As isotermas de Freundlich são representadas por curvas contendo os valores de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma temperatura pré-estabelecida (WEBB; ORR, 1997; SNOEYINK; SUMMERS, 1999; CRITTENDEN et al., 2005).

A norma ASTM D 3860/1998 define os procedimentos padrão para a determinação da capacidade adsorptiva de carvões ativados pela técnica das isotermas e traz as seguintes equações:

$$X = C_0V - CV \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

X = quantidade de substância adsorvida (μg);

C_0 = concentração da substância antes do processo de adsorção em carvão ativado ($\mu\text{g L}^{-1}$);

C = concentração da substância após o processo de adsorção em carvão ativado ($\mu\text{g L}^{-1}$);

V = volume de amostra (mL).

$$\frac{X}{M} = \frac{(C_0V - CV)}{M} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

M = massa de carvão (mg);

X/M = quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de carvão ($\mu\text{g mg}^{-1}$).

Plotando-se a concentração residual no eixo das abscissas e X/M no eixo das ordenadas, ambos em log, o valor de X/M correspondente a C_0 representa a quantidade de impureza adsorvida quando o carvão atingiu o equilíbrio. Esse valor representa a capacidade máxima de adsorção ($q_{e\text{máx}}$) do carvão utilizado como adsorvente (ASTM, 1998).

De acordo com Masschelen (1992) e Di Bernardo e Dantas (2005), a isoterma de Freundlich descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção, embora seja empírica, conforme descrito na equação abaixo:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3}$$

Que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (μg do adsorvato por mg do adsorvente);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$);

K, n = coeficientes a serem determinados empiricamente.

Ressalta-se que a Equação 4 é a equação da reta do ajuste linear dos dados plotados ($\log C$ por $\log X/M$).

O parâmetro K relaciona-se com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e n depende das características de adsorção. O valor de q_e será maior quanto maior for o valor de K , e a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de $1/n$. Quando o valor de $1/n$ for muito baixo, significa que a capacidade de adsorção não depende de C_e e a isoterma de adsorção é denominada irreversível (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Quando $1/n$ for muito elevado, a ligação da adsorção se torna fraca e q_e varia significativamente para pequenas variações de C_e . Quando o carvão atinge a saturação, q_e se torna constante e não depende do valor de C_e , de maneira que a

isoterma de Freundlich não pode mais ser utilizada (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Valores de n no intervalo de 1 a 10 e valores de $1/n$ inferiores a 1 indicam que existem condições favoráveis ao processo de adsorção. Além disso, valores de K entre 0 e 24 classificam a adsorção como baixa, entre 25 e 49 como média e entre 50 e 149 como alta. Valores de K superiores a 150 classificam a adsorção como elevada (MEZZARI, 2002; FALONE; VIEIRA, 2004; COELHO et al., 2012).

A Tabela 11 apresenta um resumo dos parâmetros da Isoterma de Freundlich obtidos por diversos estudos sobre a adsorção de agrotóxicos.

Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de carvões ativados utilizados para remoção de agrotóxicos em águas

Tipo de Carvão	Matéria-prima	Agrotóxico estudado	1/n	n	K	$q_{emáx}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	Referência
CAP	Betuminoso	Atrazina	0,44	2,27	467	90,5	Adams e Watson (1996)
CAG	-	Atrazina	0,49	2,04	206,6	117,7	Coelho e Vazzoler (2005)
CAP	-	Atrazina	0,491	2,04	13,52	-	Jiang e Adams (2006)
			0,221	4,52	10,65	-	
CAG	-	Atrazina	0,76	1,316	16,11	178,1	Rambabu et al. (2012)
CAG	Casca de coco moído	2,4-D	0,271	3,69	29,17	102,43	Loureiro (2012)
CAG			0,411	2,43	15,53	105,26	
CAP			0,247	4,05	38,85	121,94	
CAP	Pinus		0,176	5,69	48,79	109,94	
CAP	Babaçu	Diuron	0,218	4,59	382,2	226	Voltan (2014)
		Hexazinona	0,136	7,35	97,1	70	
CAP	Palha de milho	Atrazina	0,48	2,08	27,22	92	Tan et al. (2016)
	Babaçu		0,446	2,24	1,96	47,5	Fernandes (2016)
	Coco	Atrazina	0,390	2,56	3,57	61,8	
Dendê		0,238	4,20	6,58	36,6		

Fonte: a autora (2017)

3.5 ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS À PRESENÇA DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS

A Portaria MS 2.914/2011, “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. Essa portaria lista diversos parâmetros que devem ser monitorados

na água para abastecimento, como, por exemplo, parâmetros microbiológicos, turbidez, substâncias químicas (orgânicas, inorgânicas, agrotóxicos, desinfetantes, produtos secundários da desinfecção e cianotoxinas) e substâncias radioativas. Tanto para a atrazina, quanto para a simazina, o limite estabelecido pelo padrão de potabilidade é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. Para corpos de água Classe I, Classe II e Classe III, o valor máximo permitido para a concentração de atrazina é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. O limite estabelecido para a simazina também é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

O valor máximo permitido para a atrazina em águas para abastecimento nos Estados Unidos, estipulado pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), é de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2017). A Organização Mundial da Saúde (OMS ou WHO, em inglês) sugere em seu guia para qualidade da água potável (*Guidelines for Drinking-water Quality*) o valor máximo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina e seus metabólitos (WHO, 2011). Para a atrazina isoladamente, o valor limite sugerido é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2003). A concentração máxima permitida para a simazina em águas para abastecimento nos Estados Unidos é de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o limite sugerido pela OMS é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2017; WHO, 2011).

A Tabela 12 apresenta o resumo dos valores máximos permitidos para a atrazina e para a simazina estipulados nas legislações e órgãos mencionados acima:

Tabela 12 – Valores máximos permitidos – VMP para a atrazina e a simazina em águas superficiais e tratadas

Agrotóxicos	VMP CONAMA 357/2005 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP PORT. MS 2.914/2011 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP USEPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP WHO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina	2,0	2,0	3,0	2,0
Simazina	2,0	2,0	4,0	2,0

Fonte: BRASIL (2005), BRASIL (2011), USEPA (2017), WHO (2003) e WHO (2011)

Convém ressaltar que os valores adotados no Brasil para ambos os compostos são coerentes e similares aos adotados internacionalmente. Não foram encontradas legislações específicas do estado do Paraná relacionadas ao tema.

3.6 ANÁLISE DE AGROTÓXICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A cromatografia é um método físico-químico de separação, identificação e quantificação de espécies químicas. A distribuição dos componentes de uma mistura em duas fases, uma móvel e outra estacionária, permite a separação desses compostos a partir de migrações diferenciais. A fase móvel passa pela estacionária e os analitos são distribuídos pelas duas fases, de maneira que cada um é seletivamente retido pela fase estacionária. Essa metodologia pode ser utilizada sozinha ou em conjunto com técnicas instrumentais, tais como espectrofotometria ou espectrometria de massas (COLLINS, 2006).

Na década de 1960, diversos pesquisadores aperfeiçoaram o sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC, em inglês - *High Performance Liquid Chromatography*), em termos de bombeamento e detecção, comprovando que esse método possibilitava análises em tempo satisfatório, quando comparado à cromatografia gasosa, e com bons resultados (COLLINS, 2006). Essa técnica é eficiente para realizar análises quantitativas de diversas amostras, tais como água, solos e alimentos, sendo capaz de detectar agrotóxicos em corridas de poucos minutos e com elevada capacidade de resolução e detecção. No entanto, representa um alto custo de investimento inicial, pois: as fases móveis devem possuir elevado grau de pureza; as colunas devem ser repostas periodicamente; e os detectores devem possuir limite de detecção adequado (JARDIM et al., 2006).

A empresa Waters introduziu, em 2004, a tecnologia denominada UPLC (*Ultra-Performance Liquid Chromatography*). A técnica desenvolvida apresenta avanços significativos na instrumentação e na tecnologia das colunas cromatográficas, de maneira que houve elevado aumento na resolução, na velocidade das corridas, na capacidade de separação e na sensibilidade, quando comparada aos equipamentos de HPLC. Além disso, permite menor uso de solventes como fase móvel, reduzindo custos (WATERS, 2017).

Devido à sua elevada eficiência, equipamentos UPLC vêm sendo bastante utilizados, com diferentes tipos de detectores (PDA - *Photodiode Array*, ou Detector de Arranjo de Diódos; MS/MS – *Mass Spectrometer*, ou Detector Espectrométrico de Massas), para análises de agrotóxicos em diversas matrizes (ROLDÁN-PIJUÁN et

al., 2013; ROLDÁN-PIJUÁN et al., 2015; OSHITA; JARDIM, 2015; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2016; PIZZUTTI et al., 2016).

3.6.1 Validação de métodos e parâmetros cromatográficos

De acordo com Perez (2010), a utilização de dados analíticos não confiáveis pode prejudicar as conclusões dos estudos, levando a decisões equivocadas. Para a autora, todo método analítico deve passar por testes que garantam que as informações sobre a amostra sejam confiáveis e interpretáveis. Esses testes fazem parte do estudo de validação, que é um processo contínuo, iniciado desde o planejamento da abordagem analítica e que se mantém durante o desenvolvimento das análises.

A validação de métodos cromatográficos deve ser realizada através de estudos experimentais, visando comprovar que o método atende às exigências necessárias para aplicação analítica. Quando não houver metodologia padronizada para a análise do composto de interesse, é importante avaliar os seguintes parâmetros: linearidade, intervalo de aplicação, limite de detecção (sensibilidade), limite de quantificação, precisão e exatidão e especificidade/seletividade, (ANVISA, 2003).

A seguir são apresentadas definições básicas acerca dos parâmetros mais importantes para o método cromatográfico utilizado neste trabalho.

3.6.1.1. Linearidade e intervalo de aplicação

Segundo a ANVISA (2003), a linearidade é a “capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado”.

É importante verificar se a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear do equipamento utilizado para quantificação e assegurar que não haja impactos indesejados na resposta. A quantificação do analito requer que a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito seja conhecida. O método analítico é considerado mais sensível quando pequenas variações na concentração levam a uma maior variação na resposta. São necessários pelo menos cinco níveis de concentração para a construção da curva analítica, os quais devem ser avaliados em replicatas. O número de replicatas deve ser o mais parecido possível daquele utilizado na rotina laboratorial (INMETRO, 2011).

A linearidade de um método pode ser observada graficamente, quando os resultados das curvas analíticas são plotados, e verificada pela determinação da equação da regressão linear, a qual é elaborada de acordo com o método dos mínimos quadrados. A regressão linear e o cálculo do coeficiente de correlação linear – r (que indica o grau de associação entre duas variáveis) são utilizados para indicar o quanto a reta é adequada ao ajuste dos dados e o quanto ela pode ser utilizada como modelo matemático para o estudo de caso (ANVISA, 2003; INMETRO, 2011; MONTAGNER et al., 2014).

De acordo com a ANVISA (2003), o intervalo de aplicação do método corresponde à faixa linear entre os limites de quantificação superior e inferior, derivada do estudo de linearidade, ou seja, da curva de calibração.

3.6.1.2. Limite de detecção – LD

“Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas” (ANVISA, 2003). Segundo INMETRO (2011), o LD de um determinado procedimento analítico pode variar de acordo com o tipo de amostra. Para a validação de um método, o fornecimento de uma indicação do nível no qual a detecção do analito é distinguida do sinal do branco geralmente é o bastante.

Para tal, faz-se a análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, chegando ao menor nível detectável. No caso de métodos instrumentais, que envolvam, por exemplo, HPLC, CG – Cromatografia Gasosa e absorção atômica, o LD pode ser estimado a partir da relação de 3 vezes o ruído da linha de base, considerando, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas com o analito de interesse (ANVISA, 2003).

3.6.1.3. Limite de quantificação – LQ

“É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas” (ANVISA, 2003). Esse parâmetro também pode ser chamado de “Limite de Determinação”. Em termos práticos, corresponde ao padrão de calibração com menor concentração, com exceção do branco. Após a sua determinação, é

importante realizar o teste com amostras independentes, visando verificar se a tendência e a precisão atingidas são adequadas (INMETRO, 2011).

A determinação do LQ é estabelecida pela análise de soluções contendo concentrações conhecidas decrescentes do analito, até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis (ANVISA, 2003).

3.6.1.4. Precisão e exatidão

A precisão é “a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra”. Esse parâmetro é considerado em três níveis distintos: repetibilidade (precisão intracorrída); precisão intermediária (precisão intercorrídas); e reprodutibilidade (precisão interlaboratorial) (ANVISA, 2003).

Ressalta-se que a precisão intracorrída é aquela na qual verifica-se a concordância entre resultados a partir de medições dentro de um intervalo curto de tempo, com o mesmo analista e mesma instrumentação. A precisão intercorrídas verifica a concordância entre resultados obtidos em dias distintos, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes. Já a precisão interlaboratorial avalia a concordância entre resultados obtidos em laboratórios diferentes. A precisão pode ser expressa pelo parâmetro Desvio Padrão Relativo – DPR, também denominado Coeficiente de Variação – CV (ANVISA, 2003).

Já a exatidão “é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro”. Para a avaliação desse parâmetro, geralmente utiliza-se materiais de referência certificados – MRC, comparações interlaboratoriais e ensaios de recuperação, a partir da adição de padrão. A exatidão pode ser analisada numericamente através da porcentagem de recuperação da concentração conhecida do analito adicionado à amostra. A exatidão deve ser determinada considerando no mínimo 9 determinações, sendo 3 concentrações (baixa, média e alta), com pelo menos 3 replicatas cada (ANVISA, 2003; PEREZ, 2010; INMETRO, 2011).

É importante ressaltar que a utilização de experimentos de recuperação possui a seguinte limitação: o analito adicionado nem sempre está na mesma forma daquela observada na amostra. O analito pode ser adicionado de uma maneira mais

facilmente detectável, acarretando em avaliações muito otimistas da recuperação (INMETRO, 2011).

3.6.1.5. Efeito Matriz – EM

As investigações de EM visam determinar o nível de supressão ou de realce da ionização durante as análises cromatográficas provocado por diferentes matrizes. Esse efeito varia de amostra para a amostra, de composto para composto e também pode depender da concentração do analito e da razão da concentração matriz/analito. Os efeitos do componente da matriz podem ser descritos como o percentual de realce do sinal ou percentual de supressão do sinal dos cromatogramas. Durante a realização das análises em UPLC-MS/MS, o EM é tipicamente causado pela interferência dos componentes da matriz, que podem coeluir com os analitos, havendo competição durante o processo de ionização (MONTAGNER et al., 2014; CALDAS et al., 2016).

3.6.1.6. Especificidade/seletividade

A especificidade/seletividade, muitas vezes utilizadas como sinônimos, de acordo com ANVISA (2003) é “capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes, tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz”.

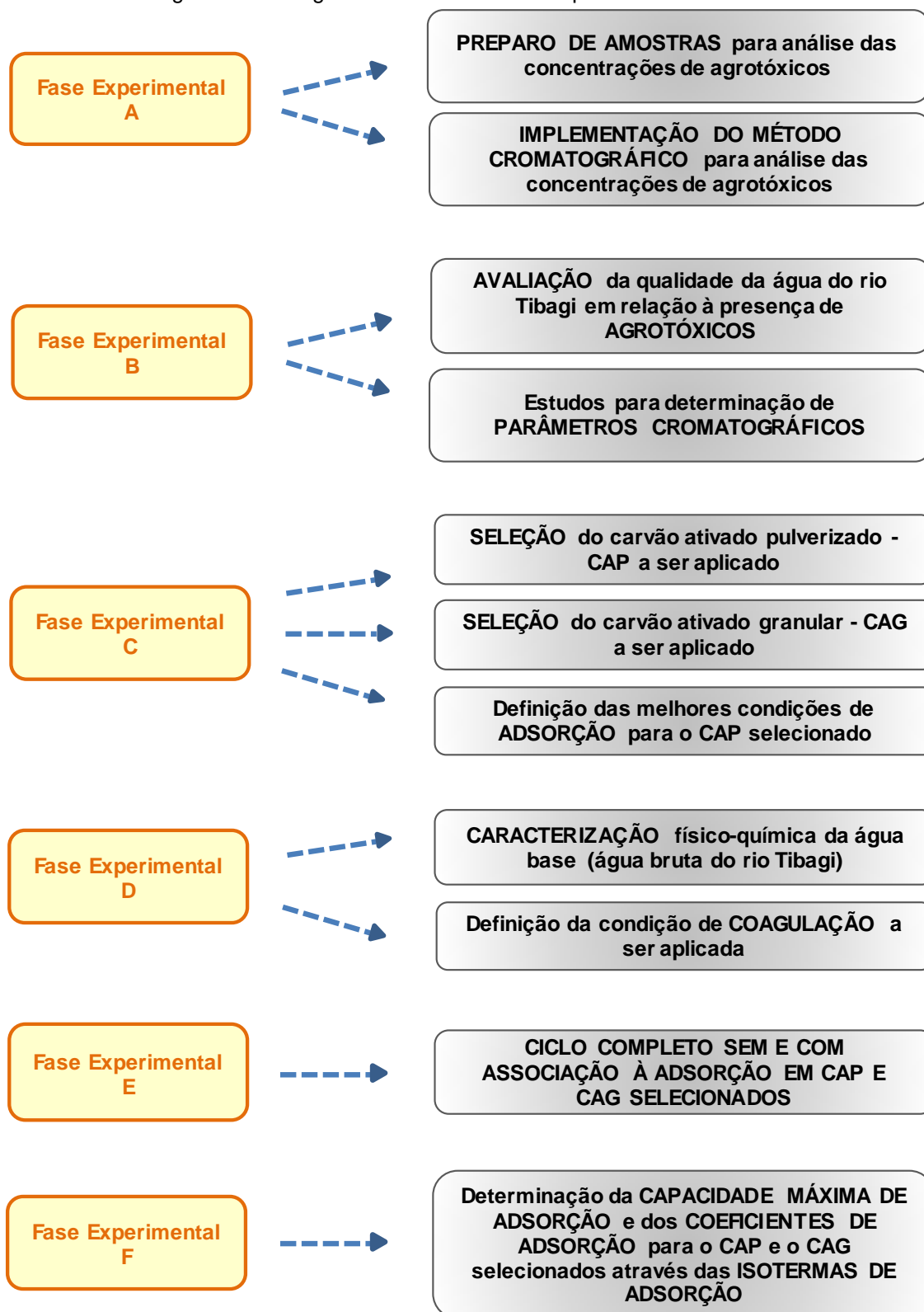
O INMETRO (2011) aborda apenas o conceito de seletividade, ressaltando que está relacionado ao fato da matriz possuir compostos que interfiram no desempenho da medição, aumentando ou reduzindo o sinal. Experimentos para a avaliação da seletividade envolvem análises com padrões, amostras com e sem o analito e verificação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a remoção dos agrotóxicos atrazina – ATZ e simazina – SMZ pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção em CAP e CAG, em escala de bancada, foram implementados os métodos analíticos e realizados os experimentos no Laboratório de Hidráulica e Saneamento (Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU) e no Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Água da Universidade Estadual de Londrina – UEL, conforme representado no fluxograma de delineamento experimental ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma do delineamento experimental do trabalho

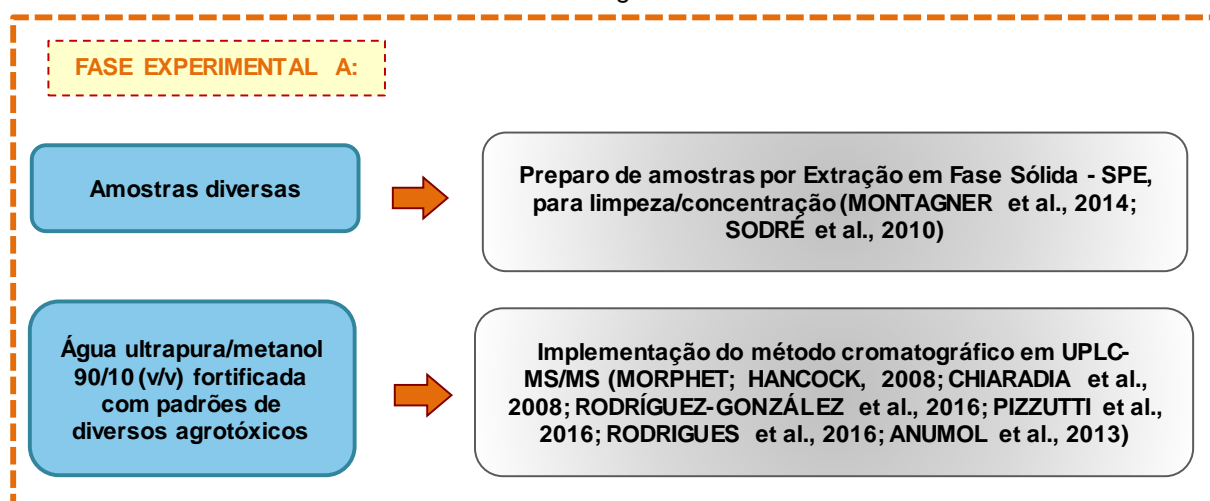


Fonte: a autora (2017)

4.2 FASE EXPERIMENTAL A – PREPARO DE AMOSTRAS E IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Primeiramente, foi definida a metodologia para preparo das amostras por extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction – SPE*) e implementado o método cromatográfico para análise de agrotóxicos diversos, a fim de possibilitar a avaliação da qualidade da água do rio Tibagi. Na Figura 5 pode ser visualizado o fluxograma com as etapas da Fase Experimental A.

Figura 5 – Fluxograma da Fase Experimental A: Preparo de amostras e implementação do método cromatográfico



Fonte: a autora (2017)

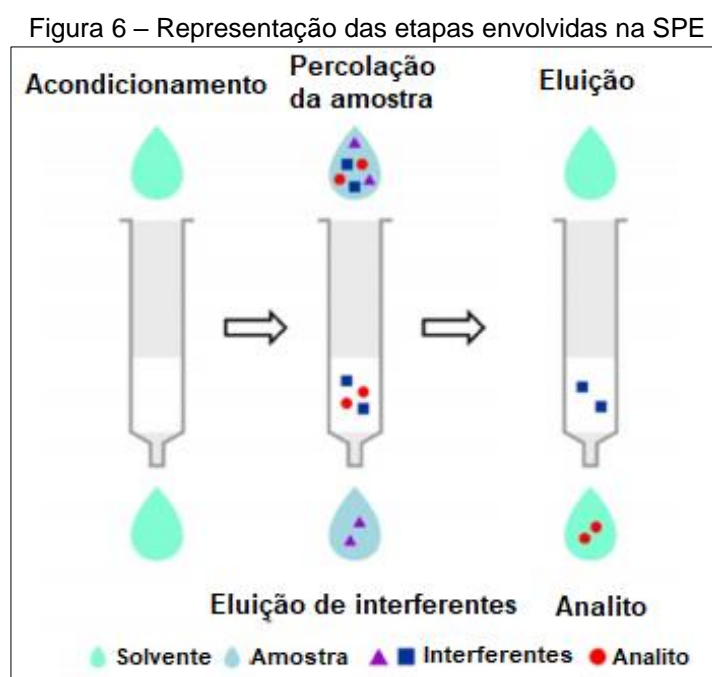
4.2.1 Preparo de amostras por Extração em Fase Sólida – SPE

O preparo das amostras foi executado conforme metodologia adaptada de Sodr e et al. (2010) e Montagner et al. (2014) e consistiu, primeiramente, na filtra o de um volume pré-definido para cada amostra (500 mL, no caso das amostras do item 4.3.1, para avalia o da qualidade da água do rio Tibagi, ou em fun o da estimativa da concentra o residual dos agrotóxicos de cada amostra) em membranas de fibra de vidro e éster de celulose, com porosidade de 1,2 e 0,45  m, respectivamente, seguida de extra o em fase sólida utilizando cartucho com 500 mg de sílica C18 ODS (marca Fuji Silysia Chemical LTD).

Os cartuchos foram montados compactando-se 500 mg de sílica em seringas de plástico (capacidade para 5 mL), com o auxílio de um bastão de vidro, utilizando 4 membranas de 1,2  m de fibra de vidro na parte inferior e 2 na parte superior.

Cada cartucho de extração foi, inicialmente, acondicionado/ativado com 4 mL de metanol (grau HPLC, marca Fisher Scientific), 4 mL de acetonitrila (grau HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura. Após a passagem de volume específico das amostras de água, realizada sob vácuo (pressão de 100 a 300 mm Hg, em bomba da marca Tecnal, modelo TE-058), com vazão de cerca de 10 mL min⁻¹, os compostos adsorvidos foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila e o conteúdo foi seco em fluxo de nitrogênio.

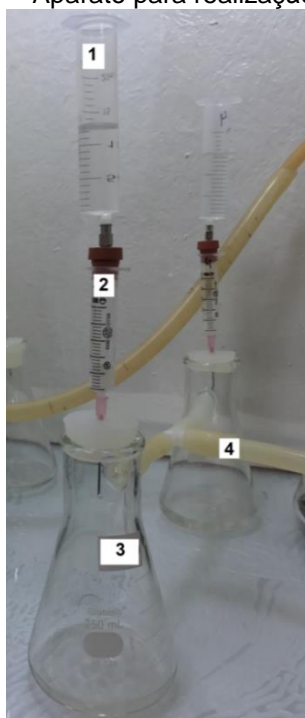
A etapas envolvidas na SPE são ilustradas na Figura 6.



Fonte: adaptado de Caldas et al. (2011)

Na Figura 7, pode ser visualizado o aparato montado para a SPE das amostras, composto por: (1) seringa de 20 mL para inserção da amostra; (2) cartucho de sílica de 5 mL; (3) kitassato para descarte do solvente do acondicionamento e dos interferentes da amostra; e (4) mangueira com fluxo de vácuo.

Figura 7 – Aparato para realização da SPE



Fonte: a autora (2017)

No momento da eluição do analito, o cartucho era desacoplado do kitassato e o conteúdo da eluição era colocado em um frasco âmbar de 20 mL, para posterior secagem. A secagem das amostras foi realizada em fluxo de nitrogênio gasoso comercial, utilizando o *manifold* ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Sistema para secagem de amostras em fluxo de nitrogênio



Fonte: a autora (2017)

Após secagem das amostras, foi adicionado 1 mL de solução com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol (grau LC-MS, J.T. Baker) para ressuspensão (resultando em um fator de concentração de 500 vezes, no caso das amostras do item 4.3.1).

Para melhor homogeneização, as amostras foram sonicadas em banho ultrassônico (marca Unique, modelo UC-800) por 10 minutos e, após isso, submetidas à agitação tipo vórtex (marca Fisatom, modelo 774). Em seguida, foram filtradas em membrana de politetrafluoroetileno – PTFE de 0,2 µm de porosidade e dispostos em *vials* com septo de camada dupla para análise por cromatografia líquida.

4.2.2 Implementação do método cromatográfico para análise de agrotóxicos

As análises de agrotóxicos foram realizadas por UPLC-MS/MS (Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas/ACQUITY UPLC, Waters - Figura 9), com emprego de coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm, 2,1 x 50 mm), vazão de fase móvel de 0,45 mL min⁻¹, tempo de corrida de 10 minutos, volume de injeção de 10 µL e temperatura da coluna de 40°C. Foi utilizada ionização por *electrospray* positivo, com as seguintes fases móveis, em modo gradiente (Tabela 13): água com 0,1% de ácido fórmico (50%, grau HPLC, marca Fluka Analytical) (fase A); e metanol (grau LC-MS, marca J.T. Baker) com 0,1% de ácido fórmico (fase B).

Figura 9 – Módulos do UPLC: 1) Acquity UPLC *Binary Solvent Manager* (bomba); 2) e 3) Acquity UPLC *Sample Manager*, amostrador e seringa, respectivamente; 4) Forno; 5) Detector PDA; 6) Detector MS/MS; 7) Detector de Fluorescência; 8) Computador



Fonte: a autora (2017)

Tabela 13 – Gradiente da fase móvel do método implementado para análise de agrotóxicos no UPLC-MS/MS

Tempo (minutos)	Vazão (mL min ⁻¹)	% A	% B
0,00	0,45	95	5
0,25	0,45	95	5
7,75	0,45	5	95
8,50	0,45	5	95
8,51	0,45	95	5
10,00	0,45	95	5

Fonte: a autora (2017)

Para operação no modo MS/MS, foi utilizado argônio como gás de colisão, com pressão de $3,5 \times 10^{-3}$ mbar na célula de colisão. Os valores otimizados foram: voltagem do capilar = 1 kV, temperatura da fonte = 120°C e temperatura do gás de dessolvatação = 500°C.

O método de Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM foi implementado por meio do uso do software *Masslynx* e foi adaptado do documento *Application Note 720002628en*, que apresenta um método previamente validado, desenvolvido pela Waters (MORPHET; HANCOCK, 2008), e de estudos disponíveis na literatura nacional e internacional, tais como CHIARADIA et al. (2008), ANUMOL et al. (2013); RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al. (2016), PIZZUTTI et al. (2016), RODRIGUES et al. (2016). Os dados foram processados pelo software *Quanlynx*.

Esse método permitiu a identificação e quantificação dos seguintes agrotóxicos: alaclor, ametrina, atrazina, carbendazim, carbofurano, clomazona, diuron, fluroxipir, hexazinona, imazaquim, imazetapir, imidacloprido, malation, metolacoloro, simazina, tebuconazol e tebutiuron.

Para cada composto, foram otimizados os valores de energia de colisão e selecionadas duas transições da molécula, uma para quantificação e outra para confirmação, que apresentaram os melhores sinais. A confirmação e a quantificação dos compostos mencionados acima foram viabilizadas por meio da adoção dos parâmetros instrumentais listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros instrumentais adotados para cada agrotóxico no método MRM do UPLC-MS/MS

Agrotóxico	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Transição de quantificação (m z ⁻¹)	Transição de confirmação (m z ⁻¹)	Voltagem do cone (V)	Energia colisão (eV)	Tempo de retenção (min)
Alaclor	271,1	162,1	238,1	28,0	20,0	5,92
Ametrina	228,1	186,1	68,1	38,0	18,0	4,38
Atrazina	216,1	174,1	96,1	39,0	18,0	4,71
Carbendazim	192,1	160,1	132,1	33,0	18,0	1,87
Carbofurano	222,1	165,1	123,0	34,0	16,0	4,16
Clomazona	240,0	125,0	89,0	32,0	18,0	5,16
Diuron	233,0	72,1	46,3	34,0	18,0	4,9
Fluroxipir	254,9	208,8	180,8	28,0	16,0	7,26
Hexazinona	253,1	171,1	71,0	35,0	16,0	4,13
Imazaquim	312,2	86,2	267,2	40,0	28,0	4,22
Imazetapir	290,1	69,05	86,08	42,0	28,0	3,86
Imidacloprido	256,1	175,1	209,1	34,0	20,0	2,61
Malation	331,0	127,0	99,0	20,0	12,0	5,6
Metolacoloro	284,1	252,1	176,1	26,0	15,0	5,96
Simazina	202,0	124,0	96,0	40,0	16,0	4,0
Tebuconazol	308,0	70,1	125,0	40,0	22,0	6,26
Tebutiuron	229,0	172,0	116,0	36,0	18,0	4,26

Fonte: a autora (2017)

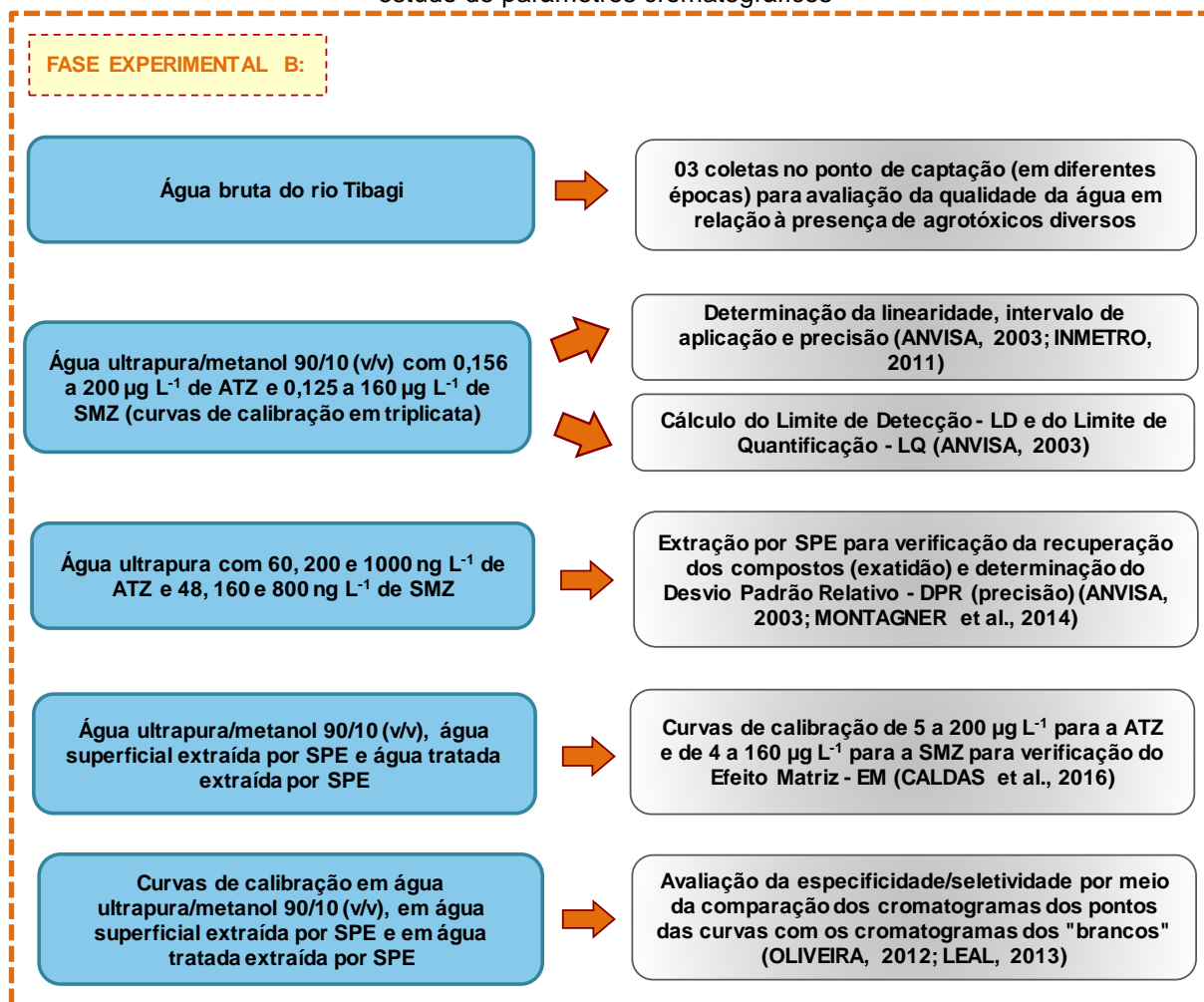
A quantificação das amostras foi realizada por integração automática dos picos dos cromatogramas de cada composto, realizada pelo *software Masslynx*, na ferramenta *Quanlynx*.

4.3 FASE EXPERIMENTAL B – AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI E ESTUDO DE PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Após a definição do método de preparo de amostras e implementação do método cromatográfico, foram realizadas coletas de amostras de água bruta do rio Tibagi, visando à análise da sua qualidade em relação à presença de agrotóxicos. A partir desses resultados, foram selecionados os compostos a serem utilizados nos experimentos de tratabilidade, atrazina – ATZ e simazina – SIM, para os quais foram realizados estudos para determinação de parâmetros cromatográficos, seguindo metodologia adaptada de diversos autores.

O fluxograma da Fase Experimental B está apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma da Fase Experimental B: Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi e estudo de parâmetros cromatográficos



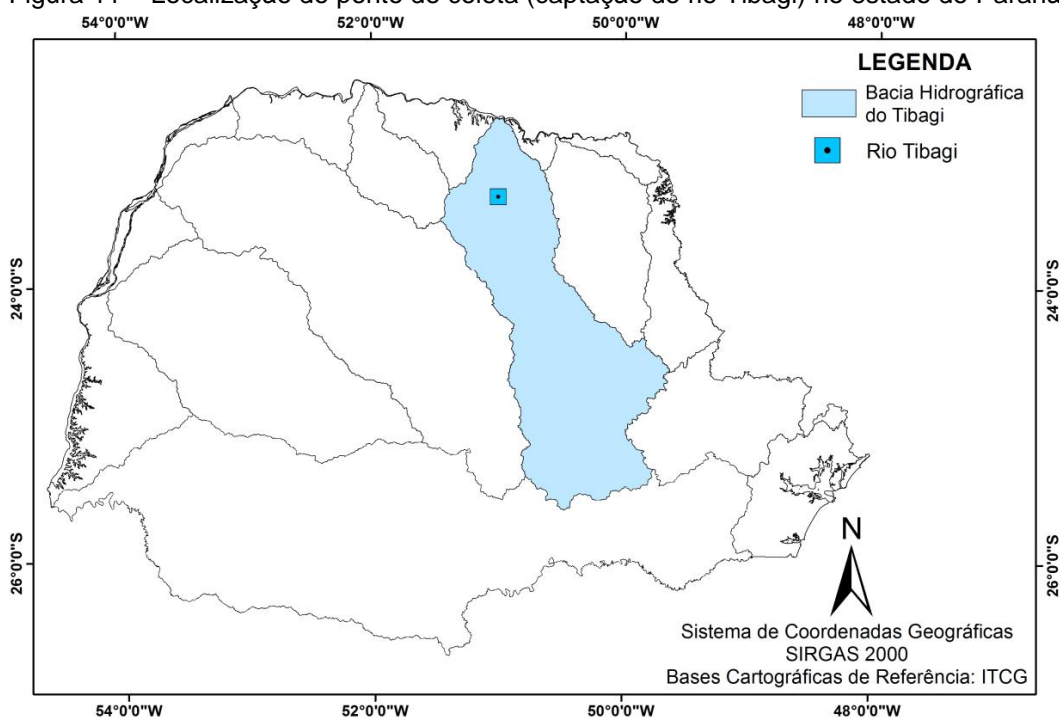
Fonte: a autora (2017)

4.3.1 Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi

Foram coletadas três amostras na captação do rio Tibagi (coordenadas E: 499.926, N: 7.415.117; Zona 22 K), que é utilizado como manancial de abastecimento da cidade de Londrina, Paraná. A Figura 11 apresenta a localização espacial do ponto de coleta.

As datas das coletas foram: 08 de agosto e 05 de dezembro de 2016 e 09 de fevereiro de 2017. A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme os requisitos descritos no método 1060 (APHA, 2005) e o preparo de amostras seguiu a metodologia do item 4.2.1.

Figura 11 – Localização do ponto de coleta (captação do rio Tibagi) no estado do Paraná



A seleção do manancial considerou o fato deste ser a principal fonte de abastecimento de Londrina. Essa etapa do estudo teve como objetivo selecionar os agrotóxicos a serem utilizados nos experimentos de tratabilidade, com base na ocorrência desses compostos no ambiente.

4.3.2 Estudo de parâmetros cromatográficos

Os parâmetros avaliados no estudo sobre o método cromatográfico, realizado para a ATZ e para a SMZ, foram: linearidade e intervalo de aplicação, Limite de Detecção – LD, Limite de Quantificação – LQ, precisão, exatidão, Efeito Matriz – EM e especificidade/seletividade.

Além disso, também foi avaliada a estabilidade desses compostos, a fim de definir as condições de armazenamento das amostras.

4.3.2.1. Linearidade e intervalo de aplicação

Para a viabilização das análises dos parâmetros cromatográficos, foram adquiridos padrões analíticos de ATZ e SMZ, com as seguintes especificações:

- ATZ: empresa Sigma Aldrich, código 45330, 250 mg (sólido branco), marca Pestanal, CAS 1912-24-9, 99,1% de pureza;

- SMZ: empresa Sigma Aldrich, código 32059, 250 mg (sólido branco), marca Pestanal, CAS 122-34-9, 99,9% de pureza.

Para determinação da linearidade do método, foram elaboradas curvas de calibração, tanto para a ATZ, quanto para a SMZ. Massas específicas dos padrões analíticos foram pesadas e diluídas em metanol, constituindo uma solução-mãe com concentração de 20 mg L⁻¹ de ATZ e 16 mg L⁻¹ de SMZ. A partir desta solução-mãe, foram realizadas diluições seriadas visando obter os seguintes pontos (concentrações) para as curvas analíticas, em solução com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol:

- ATZ: 0,1563; 0,3125; 0,625; 1,25; 2,50; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 µg L⁻¹;
- SMZ: 0,1250; 0,250; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0; 40,0; 80,0; e 160,0 µg L⁻¹.

As curvas analíticas, com seus respectivos 11 pontos, foram elaboradas em triplicata, as quais foram analisadas no mesmo dia no UPLC-MS/MS. Também foram analisadas em triplicata amostras consideradas como “branco”, contendo apenas solução de água ultrapura/metanol (90/10), visando eliminar falsos resultados devido à contaminação do instrumento ou dos reagentes. Essas análises foram utilizadas para avaliação da linearidade, intervalo de aplicação, LD, LQ e especificidade/seletividade do método cromatográfico.

Convém ressaltar que, para a quantificação dos agrotóxicos nos demais experimentos, foram utilizadas curvas de calibração preparadas de maneira similar à mencionada acima, de forma que elas possuíam a mesma quantidade de pontos, com as mesmas concentrações. Para o controle de possíveis contaminações, uma amostra contendo o branco (solução de água ultrapura/metanol) sempre era analisada antes dos pontos da curva de calibração e entre análises, a cada 10 amostras.

A partir das áreas dos cromatogramas obtidas para cada ponto, de cada uma das triplicatas, foi possível calcular a área média e elaborar os gráficos de dispersão, determinar o ajuste linear dos dados e calcular os parâmetros para avaliação da linearidade.

Seguindo as diretrizes do INMETRO (2011), a equação da reta, que relaciona a concentração do analito com a área do cromatograma, foi considerada como:

$$y = ax + b$$

Equação 5

Sendo:

y = resposta medida (área do pico);

x = concentração do analito, em $\mu\text{g L}^{-1}$;

a = inclinação da curva analítica = sensibilidade;

b = interseção com o eixo y, quando x = 0.

Foram, portanto, calculados e analisados os seguintes parâmetros, para as curvas de calibração da ATZ e da SMZ, individualmente: intersecção com o eixo y, coeficiente angular, coeficiente de determinação – R^2 , Desvio Padrão Relativo - DPR intracorrída e coeficiente de correlação – r dos dados. A linearidade foi considerada satisfatória para valores de r superiores a 0,99, conforme ANVISA (2003).

Para o cálculo dos parâmetros de interesse, foram utilizadas as equações listadas a seguir, com o auxílio do software *Microsoft Excel 2010*:

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{tot}}$$

Equação 6

Onde:

R^2 = coeficiente de determinação;

SQ_{res} = Soma dos Quadrados dos Resíduos;

SQ_{tot} = Soma Total dos Quadrados.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \cdot 100$$

Equação 7

Onde:

DPR = Desvio Padrão Relativo (%);

DP = Desvio Padrão;

CMD = concentração média determinada.

$$r = \sqrt{R^2}$$

Equação 8

Na qual:

r = coeficiente de correlação.

O intervalo de aplicação (faixa entre o limite superior e o limite inferior da curva de calibração) foi estabelecido conforme recomenda a ANVISA (2003), por meio da confirmação de que o método apresenta linearidade adequada quando utilizado para amostras que contêm quantidades dos analitos dentro do intervalo especificado.

4.3.2.2. Limite de Detecção – LD

As mesmas curvas analíticas elaboradas para a determinação da linearidade foram utilizadas para o cálculo do LD e do LQ. No caso do LD, utilizou-se a seguinte equação, recomendada por ANVISA (2003):

$$LD = \frac{DP_b \cdot 3}{IC} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

LD = Limite de Detecção;

DP_b = Desvio Padrão do intercepto com o eixo y das 3 curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das 3 curvas de calibração elaboradas.

4.3.2.3. Limite de Quantificação – LQ

Para o cálculo do LQ a equação a seguir, de ANVISA (2003), foi utilizada:

$$LQ = \frac{DP_b \cdot 10}{IC} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

LQ = Limite de Quantificação;

DP_b = Desvio Padrão do intercepto com o eixo y das 3 curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das 3 curvas de calibração elaboradas.

4.3.2.4. Precisão e exatidão

As curvas de calibração elaboradas em triplicata no item 4.3.2.1 foram analisadas em dois dias distintos, com o objetivo de verificar a precisão do método cromatográfico para os agrotóxicos estudados (intercorridas), por meio do cálculo da média dos valores de DPR de cada ponto da curva.

A precisão intracorrida e intercorridas e a exatidão do método também foram avaliadas por meio de experimento de recuperação. A recuperação dos compostos ATZ e SMZ foi estimada pela análise das amostras fortificadas com três concentrações conhecidas de seus padrões analíticos.

Amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas com padrão analítico dos agrotóxicos, utilizando solução-mãe em metanol, com concentração original de 20 mg L⁻¹ de ATZ e 16 mg L⁻¹ de SMZ, que foi alíquotada de maneira que fossem obtidas as seguintes concentrações finais:

- ATZ: 60,0; 200,0 e 1000 ng L⁻¹;
- SMZ: 48,0; 160,0 e 800 ng L⁻¹.

Essas amostras passaram por processo de SPE, conforme metodologia do item 4.2.1, de maneira que foram extraídas e concentradas 500 vezes, com ressuspensão do material seco em solução com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol. O experimento foi realizado em triplicata para as três concentrações avaliadas de cada composto.

Também foram extraídas de maneira similar duas amostras contendo apenas água ultrapura, que foram consideradas como “brancos” desse experimento. As análises no UPLC-MS/MS foram efetuadas em três dias distintos, visando à comparação dos resultados.

A porcentagem de recuperação foi calculada da seguinte maneira, conforme ANVISA (2003):

$$Recuperação (\%) = \left(\frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração teórica}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 11}$$

Também foram calculados os valores de DPR em relação às porcentagens de recuperação obtidas intracorrida e intercorridas. A ANVISA (2003) estabelece o valor máximo de 5% para o DPR, no entanto, Montagner et al. (2014), em seu estudo de

validação, no qual utilizou águas de estudo fortificadas com 150 e 1000 ng L⁻¹, admitiu DPR de até 20%.

Sendo assim, o método foi considerado preciso se os valores de DPR resultassem inferiores a 20%, conforme recomendado por Montagner et al. (2014), e exato apenas para recuperações na faixa de 70 a 130%, seguindo critério de ANVISA (2003).

4.3.2.5. Efeito Matriz – EM

O EM foi investigado a partir da comparação da curva de calibração padrão (preparada em água ultrapura e metanol) com curvas preparadas com amostras de águas tratada e superficial fortificadas com os analitos, seguindo metodologia adaptada de Caldas et al. (2016). Os efeitos dos componentes das diferentes matrizes na ionização promovida pelo UPLC-MS/MS foram avaliados de acordo com a porcentagem de supressão (-) ou realce (+) do sinal/área do cromatograma.

As curvas de calibração em água ultrapura e metanol 90/10 (v/v), água superficial e água tratada foram preparadas a partir da adição de concentrações conhecidas de padrão analítico de ATZ e de SMZ. Nesse experimento, foi utilizada solução-mãe de ATZ e SMZ em metanol, com concentrações de 20 mg L⁻¹ e 16 mg L⁻¹, respectivamente, a qual foi alíquotada para diluição seriada dos seguintes pontos:

- ATZ: 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 µg L⁻¹;
- SMZ: 4,0; 8,0; 16,0; 40,0; 80,0; e 160,0 µg L⁻¹.

Para a elaboração da curva com os interferentes da matriz água superficial, cinco amostras de água de rios de diferentes cidades do Paraná (Piraquara, Iraí, Ubatã e Londrina - rio Tibagi e ribeirão Cafezal) foram coletadas, extraídas e concentradas por SPE, conforme metodologia mencionada no item 4.2.1. Após a extração de 500 mL de cada amostra e secagem em fluxo de nitrogênio, as amostras foram ressuspensas em 1 mL de solução com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol, os frascos foram sonicados e agitados e todo o conteúdo foi misturado e homogeneizado, totalizando em 5 mL.

Para a curva preparada utilizando água tratada, foi coletado 1 L de água tratada da cidade de Londrina e 500 mL de água tratada das cidades de Rolândia, Cafeara, Jataizinho e Ibiporã, totalizando em 3 L. As amostras foram misturadas e

descloradas por meio da adição de 3 mL de solução de tiosulfato de sódio 0,022 N. Após isso, foram realizadas cinco extrações de 500 mL, utilizando a metodologia do item 4.2.1. Os conteúdos das extrações foram secos e ressuspensos em 1 mL de solução com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol, os frascos foram sonicados e agitados e todo o volume foi misturado e homogeneizado, totalizando em 5 mL.

Todas as curvas de calibração foram analisadas em triplicatas no UPLC-MS/MS, sempre precedidas da análise de um branco, contendo apenas solução de água ultrapura/metanol (90/10).

As áreas médias dos picos foram inseridas em gráficos de dispersão e os dados foram ajustados linearmente. A partir da equação da reta da curva média de cada matriz foi possível calcular o EM, através da comparação dos valores do coeficiente angular, “a”, da curva elaborada em solução de água ultrapura e metanol com os coeficientes angulares das curvas elaboradas com as outras matrizes.

4.3.2.6. Especificidade/seletividade

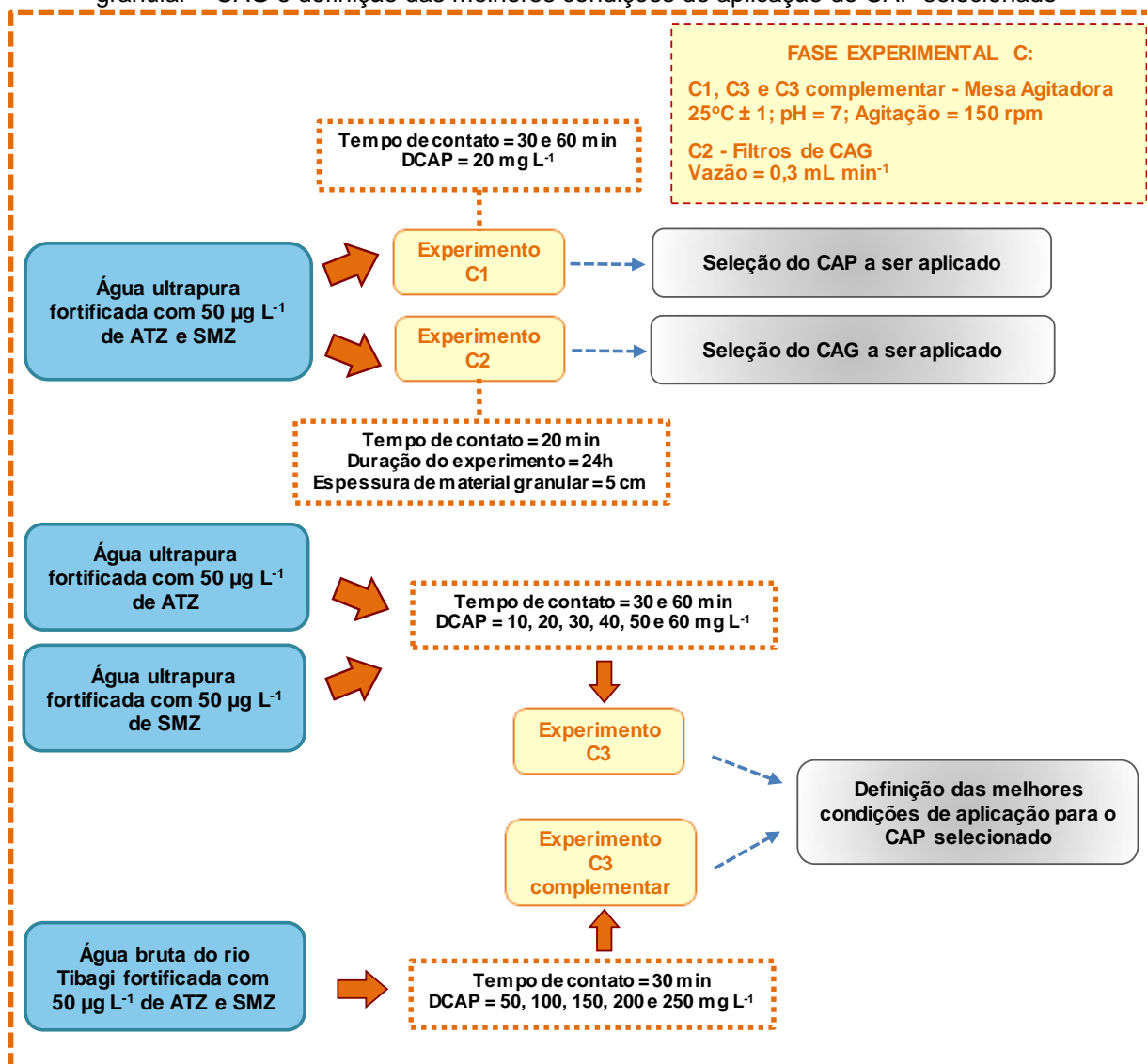
O parâmetro especificidade/seletividade foi avaliado a partir da análise dos cromatogramas das curvas de calibração elaboradas no estudo de linearidade (item 4.3.2.1) e das curvas de calibração elaboradas no estudo de EM (item 4.3.2.5). Essa avaliação foi realizada por meio da comparação dos cromatogramas dos pontos fortificados com padrões analíticos com os cromatogramas dos “brancos”, visando verificar se havia sinais de ruídos na região do tempo de retenção dos compostos de interesse, bem como analisar as possíveis variações no tempo de retenção.

Essa metodologia foi sugerida por Oliveira (2012) e Leal (2013) e permite uma análise qualitativa, visando comprovar o resultado positivo para a amostra contaminada com o analito de referência e o resultado negativo para a matriz em branco.

4.4 FASE EXPERIMENTAL C – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO E GRANULAR E DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

O fluxograma geral da Fase Experimental C está apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma da Fase Experimental C: Seleção dos carvões ativado pulverizado – CAP e granular – CAG e definição das melhores condições de aplicação do CAP selecionado



Fonte: a autora (2017)

Diversos CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional foram previamente amostrados e caracterizados por Francisco (2016) quanto às suas origens, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas (número de iodo – NI, índice de fenol – IF, índice de azul de metileno – IAM), e foram tratados pelos índices 1 a 14 (CAPs) e 1 a 7 (CAGs), conforme disposto na Tabela 15 e na Tabela 16.

Tabela 15 – Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	IF (g L ⁻¹)	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Babaçu	2,1	853	75
2	Vegetal	Física	Babaçu	-	934	88
3	Vegetal	Física	Pinus	2,3	629	42
4	Vegetal	Física	Pinus	-	862	108
5	Vegetal	Física	Pinus	2,1	942	134
6 ^(*)	Mineral	Química	Mineral betuminoso	-	966	142
7 ^(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,1	1130	203
8 ^(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,2	1098	199
9	Vegetal	Física	Madeira	-	1019	171
10	Vegetal	Física	Madeira	-	765	116
11	Vegetal	Física	Madeira	-	621	98
12	Animal	Física	Osso	-	4	16
13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133

(*)CAPs importados

Fonte: Francisco (2016)

Tabela 16 – Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Endocarpo coco	936	54
2	Vegetal	Física	Endocarpo coco	910	79
3	Animal	Física	Osso	21	11
4	Vegetal	Física	Endocarpo coco	850	-
5	Vegetal	Física	Endocarpo coco	976	190
6	Vegetal	Física	Endocarpo coco	845	81
7 ^(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	1117,44	199

(*)CAG importado

Fonte: Francisco (2016)

Observa-se que, dentre os CAPs nacionais, todos foram ativados fisicamente. Além disso, com exceção do CAP 12, que é de origem animal, os demais são de origem mineral ou vegetal. Todos os CAPs importados são de origem mineral e foram ativados quimicamente.

Em relação aos CAGs, os nacionais são de origem vegetal e animal, provenientes do endocarpo de coco e osso (ativação física) e apenas o CAG importado possui origem mineral (ativação química).

Segundo a NBR 11834/1991, os carvões a serem utilizados em ETAs devem possuir NI mínimo de 600 mg g⁻¹ e IF máximo de 2,5 g L⁻¹. Sendo assim, os CAPs 12, 13 e 14 e o CAG3 não são adequados para aplicação no tratamento de águas para abastecimento.

4.4.1 Experimento C1 – Seleção do CAP a ser aplicado

No experimento C1, foi utilizada água de estudo preparada com água ultrapura e adição de padrões analíticos dos agrotóxicos de interesse, de forma a resultar em concentrações na ordem de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$, tanto para ATZ, quanto para SMZ.

A concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ foi adotada considerando uma proporção de 25 vezes o valor limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011, que é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os compostos, simulando uma condição extrema de contaminação.

A dosagem adotada de CAP foi de 20mg L^{-1} , considerando que dosagens superiores a esta poderiam levar à adsorção completa dos contaminantes, impossibilitando a seleção do CAP.

As dosagens dos CAPs foram aplicadas por meio de adição de suspensões com concentração original de 1000mg L^{-1} , preparadas a partir da adição de massas dos carvões, que foram previamente secas em estufa a 103°C por 24 horas, em tampão fosfato de Sorensen ($\text{pH} = 7,0$). O tampão foi preparado conforme Morita e Assumpção (2007), e foi utilizado visando evitar alterações significativas nos valores de pH, fato que poderia influenciar na eficiência do processo de adsorção, comprometendo a seleção do CAP.

Os 14 CAPs foram avaliados por meio de experimento realizado em escala de bancada, em frascos âmbar com volume reacional de 20 mL. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm, temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, em mesa agitadora (marca Nova Técnica, modelo NT 214). O experimento teve duração de 60 minutos, com coletas realizadas nos tempos de contato de 30 e 60 minutos. O tempo de contato de 30 minutos foi testado visando simular a adição de CAP logo após a coagulação (considerando a aplicação nas ETAs), enquanto o tempo de contato de 60 minutos simula a adição de CAP na captação de água bruta.

Para cada um dos tempos de contato, alíquotas de 1 mL foram coletadas, imediatamente filtradas em membrana de PTFE de $0,2 \mu\text{m}$, inseridas em *vials* com septo de dupla camada e armazenadas em freezer a -20°C , para posteriormente serem analisadas em relação às concentrações residuais de ATZ e de SMZ, de acordo com o método descrito no item 4.2.2.

Utilizou-se como critério de seleção a capacidade de remoção de ATZ e SMZ aos níveis estabelecidos na Portaria MS 2.914/2011.

4.4.2 Experimento C2 – Seleção do CAG a ser aplicado

Para a seleção do CAG a ser aplicado para remoção dos agrotóxicos estudados, foi realizado experimento de filtração/adsorção em escala de bancada. Os CAGs foram, primeiramente, secos em estufa a 103°C por 24 horas. Após isso, foram imersos em água ultrapura e mantidos a 150 rpm em mesa agitadora durante 24 horas, em temperatura de 25°C ± 1°C, para que seus poros de adsorção fossem saturados.

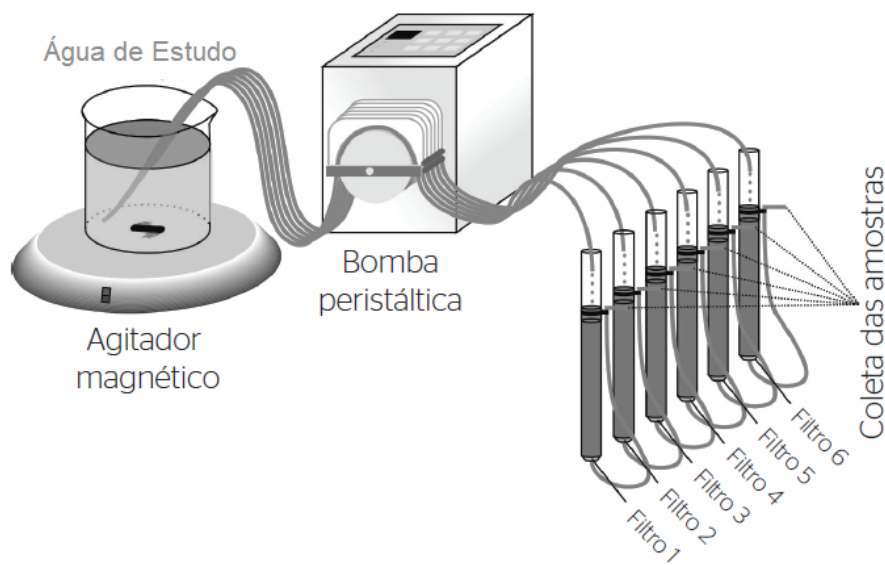
Foram utilizados 4 L de água de estudo, preparada com água ultrapura e adição de padrões analíticos dos agrotóxicos de interesse, de forma a resultar em concentrações na ordem de 50,0 µg L⁻¹, tanto para ATZ, quanto para SMZ.

Para a realização do experimento, foi montado um sistema de adsorção em CAG composto por:

- Uma bombona de vidro com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento da água de estudo, posicionada sobre um agitador magnético, para que o líquido se mantivesse homogêneo durante todo o experimento;
- Uma bomba peristáltica (marca Ismatec, modelo ISM947C) de 12 canais, para alimentação simultânea e independente de 7 filtros de CAG por meio de mangueiras de silicone com diâmetro interno – DI de 1,14 mm;
- 7 filtros de carvão ativado granular – FCAGs, com corpo em acrílico transparente, diâmetro interno de 19 mm, 40 cm de altura e areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de material granular de 5 cm, devidamente compactado.

A bomba peristáltica foi configurada de modo a conduzir, simultaneamente, uma vazão de 0,30 mL min⁻¹ para cada um dos FCAGs, resultando em tempo de contato de 20 minutos. O experimento foi realizado em escoamento contínuo durante 24 horas, em sistema similar ao ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Esquema do sistema de adsorção em FCAGs com escoamento contínuo



Fonte: adaptado de Kawahigashi et al. (2014)

Para selecionar o CAG a ser utilizado, foram coletadas alíquotas de 1 mL de todos os FCAGs ao longo do experimento, nos seguintes tempos: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 6; 12; 18 e 24 horas. As alíquotas foram imediatamente filtradas em membrana de PTFE de 0,2 μm , inseridas em *vials* com septo de dupla camada e armazenadas em freezer a -20°C , para posteriormente serem analisadas em relação às concentrações residuais de ATZ e SMZ, de acordo com o método descrito no item 4.2.2.

O CAG foi selecionado considerando o limite permitido para os compostos estudados, de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011, e o desempenho em relação à adsorção de ATZ e SMZ.

4.4.3 Experimentos C3 e C3 complementar – Definição das melhores condições de aplicação para o CAP selecionado

Considerando os custos e as dificuldades de aquisição dos CAPs importados e os resultados obtidos no Experimento C1, optou-se pela utilização do carvão selecionado nacional, CAP5, no Experimento C3. Esse experimento teve como objetivo determinar as condições de maior eficiência de adsorção para o CAP selecionado, visando a otimização de seu uso. Para tal, os parâmetros dosagem de CAP e tempo de contato foram variados.

Inicialmente, foram utilizadas duas águas de estudo, ambas preparadas com água ultrapura, sendo uma com adição de ATZ e outra com adição de SMZ, de

maneira que ambas possuíssem concentrações dos respectivos compostos na ordem de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Foram empregadas as dosagens de CAP de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L^{-1} e os tempos de contato de 30 e 60 minutos, simulando a adição de CAP logo após a coagulação e a adição de CAP na captação de água bruta. As dosagens do CAP selecionado foram aplicadas por meio de adição de suspensão com concentração original de 1000 mg L^{-1} , preparada em tampão fosfato de Sorensen ($\text{pH} = 7,0$). O experimento foi realizado em escala de bancada, em mesa agitadora, utilizando frascos âmbar e volume reacional de 40 mL. As condições experimentais foram as mesmas empregadas no Experimento C1, de seleção dos CAPs (150 rpm, $25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Para cada um dos tempos de contato, alíquotas de 1 mL foram coletadas, imediatamente filtradas em membrana de PTFE de $0,2 \mu\text{m}$, inseridas em *vials* com septo de dupla camada e armazenadas em freezer a -20°C , para posteriormente serem analisadas em relação às concentrações residuais de ATZ e de SMZ, de acordo com o método descrito no item 4.2.2.

Posteriormente, foi realizado o Experimento C3 complementar, utilizando a água de estudo preparada com água do rio Tibagi e adição de padrões analíticos de ATZ e SMZ, de maneira que a concentração de cada composto resultasse em cerca de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse experimento foi realizado a fim de avaliar a influência do uso da água do rio Tibagi em relação à água ultrapura, utilizada nos experimentos anteriores, devido à possível presença de interferentes que causassem redução na eficiência de adsorção.

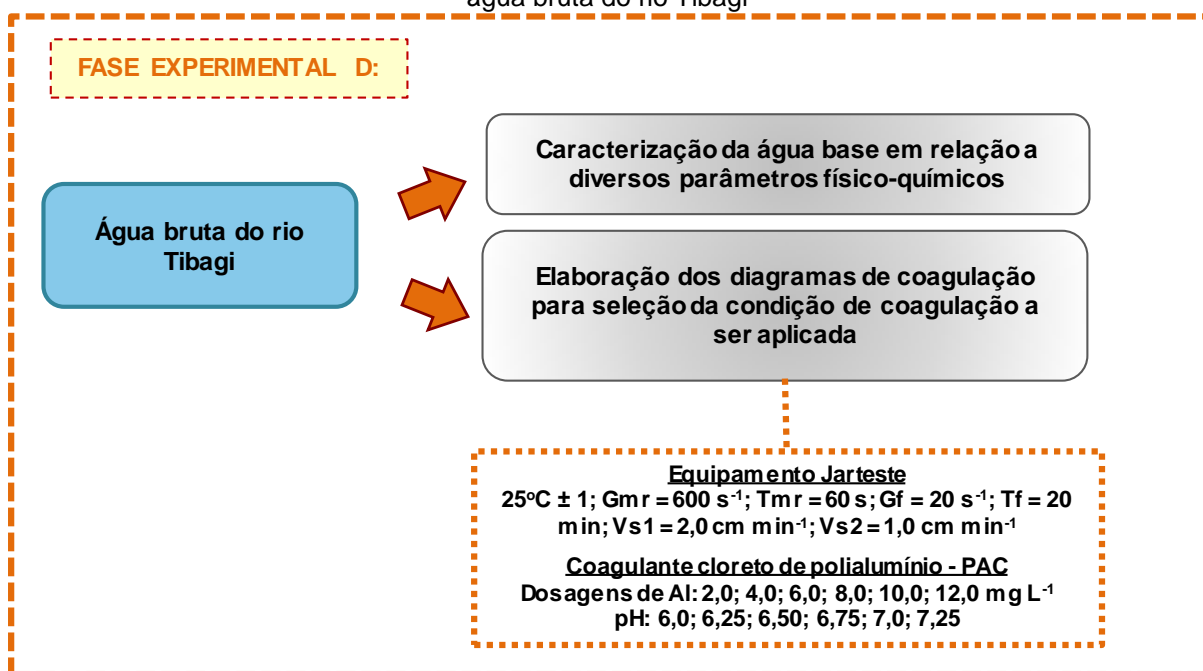
Foram empregadas condições similares ao do Experimento C3, porém, com dosagens de CAP5 de 50, 100, 150, 200 e 250 mg L^{-1} , tempo de contato de 30 minutos, utilizando frascos *erlenmeyers* e volume reacional de 100 mL. Ao fim dos 30 minutos de tempo de contato, as amostras foram extraídas e concentradas 75 vezes utilizando o método de SPE, descrito no item 4.2.1, e analisadas em relação às concentrações residuais de ATZ e de SMZ, de acordo com o método descrito no item 4.2.2.

A condição de adsorção para aplicação do CAP selecionado foi determinada considerando o limite de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011.

4.5 FASE EXPERIMENTAL D – CARACTERIZAÇÃO E DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO TIBAGI

O fluxograma geral da Fase Experimental D está apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma da Fase Experimental D: Caracterização e diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi



Fonte: a autora (2017)

Após a seleção do CAP e do CAG, foi realizada uma única coleta de 300 L de água do rio Tibagi no mês de agosto de 2017, utilizada em todos os experimentos de tratabilidade. Esta coleta foi realizada na captação de água bruta da ETA Tibagi, na cidade de Londrina, e a água foi transferida para um reservatório de polietileno com tampa e capacidade para 500 L. Em seguida, foi realizada a caracterização físico-química e também foram elaborados os diagramas de coagulação, visando determinar a condição de coagulação a ser aplicada.

4.5.1 Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Para a caracterização físico-química da água bruta do rio Tibagi foram empregados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Métodos e equipamentos para caracterização físico-química da água bruta do rio Tibagi

Parâmetro	Ref. APHA AWWA, WEF (2005)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	4500-H ⁺ B	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM-2P
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom
Temperatura (°C)	2550 B	Termômetro digital	pHmetro Digimed DM-2P
Turbidez (uT)	2130 B	Nefelométrico	Turbidímetro HACH 2100Q
Cor aparente (uH)	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Cor verdadeira (uH)	2120 C		
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	2510 B	Eletrométrico	Condutivímetro Digimed DM - 3P
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	2340 C	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	10200 H	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Alumínio (mg Al L ⁻¹)	3500-Al		
Nitrogênio total (mg N L ⁻¹)	4500-Norg B		
Absorbância 254 nm (UA)	5910	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro Agilent Cary 60
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	2540 C	Gravimétrico	Mufla Marconi MA 385/3
Atrazina (µg L ⁻¹)	-	Cromatográfico	Cromatógrafo ACQUITY UPLC-MS/MS, Waters
Simazina (µg L ⁻¹)			

Fonte: a autora (2017)

É importante ressaltar que, para a caracterização em relação à presença dos agrotóxicos, uma alíquota de 500 mL da água bruta do rio Tibagi foi extraída e concentrada (500 vezes) por SPE, de acordo com o método do item 4.2.1, e analisada por UPLC-MS/MS, conforme o método descrito no item 4.2.2.

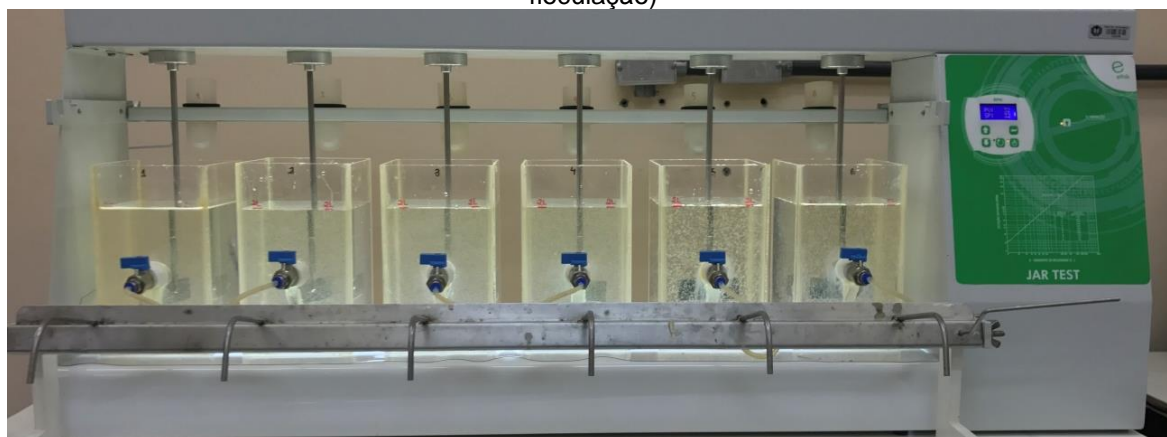
4.5.2 Diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi

Considerando a condição operacional de rotina de uma ETA, a determinação da condição de coagulação foi realizada com a elaboração dos diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi (sem fortificação com os agrotóxicos de interesse), por ensaios de coagulação, floculação e sedimentação – CFS, em escala de bancada.

Esse experimento foi executado em equipamento Jarteste (marca Nova Ética, modelo 218-6LDBE, Figura 15), composto por 6 jarros de acrílico transparente, com capacidade volumétrica de 2 L cada, tacômetro digital para visualização da rotação

(até 600 rpm \pm 2%), que confere gradiente de velocidade de até 1.200 s⁻¹, dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta simultânea de água nos 6 jarros.

Figura 15 – Foto do equipamento Jarreste durante a realização dos ensaios por CFS (etapa de floculação)



Fonte: a autora (2017)

Foram adotados os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 18, utilizando como base os estudos de Rosa (2008) e Francisco (2016).

Tabela 18 – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos em Jarreste

Parâmetro	Valor adotado
Tempo de mistura rápida – T _{mr}	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida – G _{mr}	600 s ⁻¹ (300 rpm)
Tempo de floculação – T _f	20 min
Gradiente de velocidade média da floculação – G _f	20 s ⁻¹ (32 rpm)
Velocidade de sedimentação 1 – V _{s1}	2,0 cm min ⁻¹ (3,5 min)
Velocidade de sedimentação 2 – V _{s2}	1,0 cm min ⁻¹ (7 min)

Fonte: adaptado de Rosa (2008) e Francisco (2016).

Durante a realização dos ensaios, foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio (massa específica = 1,013 kg L⁻¹) como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico (concentração = 36,46% e massa específica = 1,180 kg L⁻¹) como acidificante;
- Solução comercial de cloreto de polialumínio líquido – PAC, cedida pela SANEPAR (com 10,79% (m/m) de Al₂O₃ e massa específica = 1,268 kg L⁻¹, marca Bauminas Química), como coagulante.

Foram testadas as dosagens de alumínio – Al de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; e 12,0 mg L⁻¹ para valores de pH de 6,0; 6,25; 6,50; 6,75; 7,0; e 7,25. Alíquotas dos sobrenadantes de cada condição testada foram coletadas para as velocidades de sedimentação de 2 e 1 cm min⁻¹, correspondentes a 3,5 e 7,0 minutos, a fim de se avaliar a remoção de turbidez e cor aparente (conforme metodologia do item 4.5.1). A seleção da condição de coagulação a ser aplicada foi realizada em função dos valores residuais de turbidez e cor aparente dos sobrenadantes após a sedimentação.

Em seguida, a condição de coagulação selecionada foi reproduzida nos experimentos de tratabilidade por ciclo completo, Fase Experimental E, utilizando-se a água bruta do rio Tibagi fortificada com os agrotóxicos de interesse.

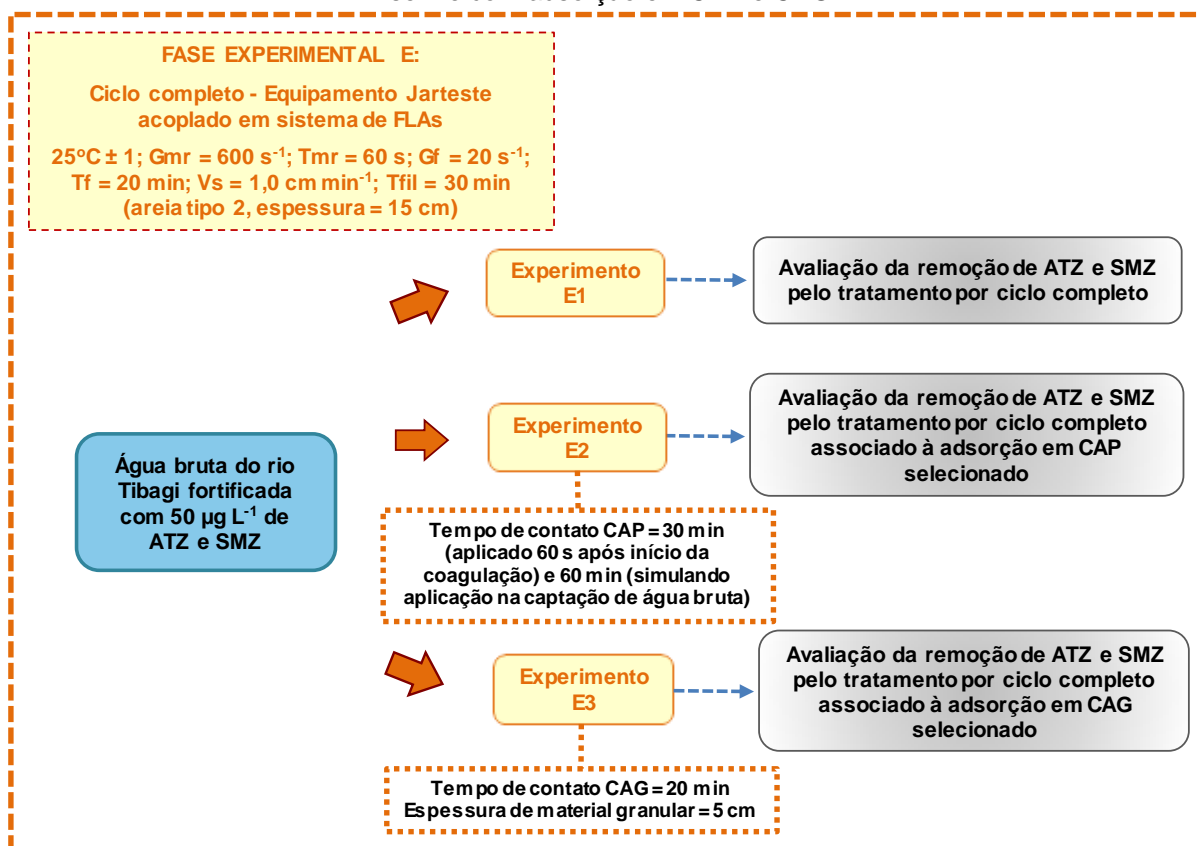
4.6 FASE EXPERIMENTAL E – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO SEM E COM ADSORÇÃO EM CAP E CAG

Foi preparada água de estudo com os agrotóxicos de interesse, a partir da adição de padrões analíticos de ATZ e SMZ na água bruta do rio Tibagi, coletada na Fase Experimental D, de maneira que as concentrações de ambos os compostos resultassem em cerca de 50 µg L⁻¹. Foram adicionados 10 mL de etanol em cada um dos frascos utilizados para a pesagem dos padrões analíticos, visando facilitar a dissolução completa dos compostos e, somente após isso, o conteúdo foi transferido e homogeneizado na água do rio Tibagi.

A concentração de 50 µg L⁻¹ para ambos agrotóxicos foi adotada considerando uma proporção de 25 vezes o valor limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011, que é de 2,0 µg L⁻¹, simulando uma condição extrema de contaminação.

Foram realizados ensaios preliminares em Jarreste para verificar a necessidade de ajustes às condições de coagulação determinadas na Fase Experimental D, para aplicação na água de estudo. Após isso, a água de estudo preparada foi submetida aos tratamentos por ciclo completo, sem e com associação à adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma da Fase Experimental E: Experimentos de tratabilidade por ciclo completo sem e com adsorção em CAP e CAG



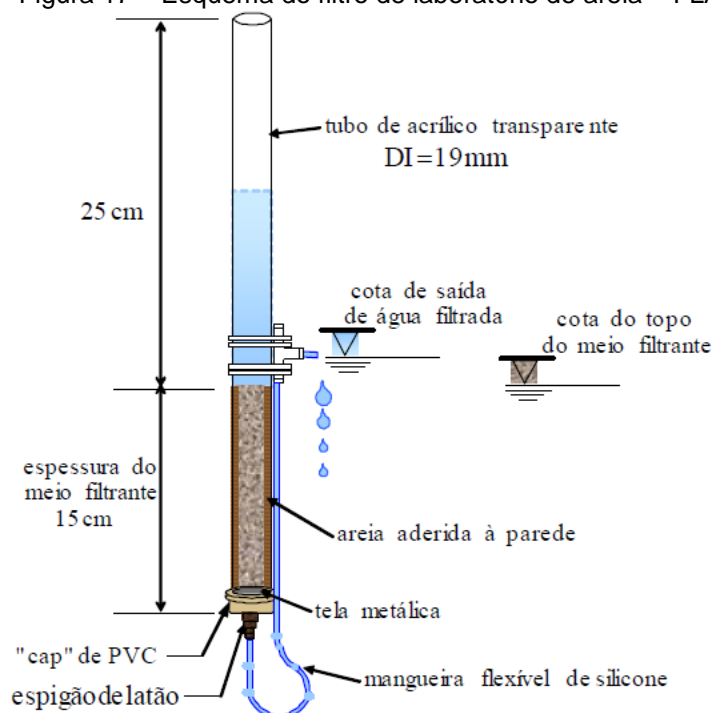
Fonte: a autora (2017)

4.6.1 Experimento E1 – Ciclo completo

O Experimento E1 foi realizado pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, simulando o tratamento por ciclo completo em escala de bancada, no equipamento Jarteste.

Os parâmetros operacionais adotados para as etapas de CFS foram: $T_{mr} = 60 \text{ s}$, $G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$, $T_f = 20 \text{ min}$, $G_f = 20 \text{ s}^{-1}$, $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$. Na etapa de filtração, foram utilizados 6 filtros de laboratório de areia – FLAs, cada um contendo corpo em acrílico transparente, com diâmetro interno de 19 mm, 40 cm de altura e areia aderida na parte interna, visando evitar a formação de correntes preferenciais durante a filtração. A cota de saída de água filtrada foi posicionada a cerca de 1 cm acima do topo da camada de areia, a qual foi devidamente compactada e possuía 15 cm de espessura (Figura 17).

Figura 17 – Esquema do filtro de laboratório de areia – FLA



Fonte: Kuroda (2006)

Utilizou-se neste trabalho areia tipo 2, a qual apresenta faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo – D10 de 0,62 mm. A taxa de filtração em areia foi da ordem de $60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (controlada manualmente) e o tempo de filtração – T_{fil} foi de 30 minutos. O sistema de FLAs acoplado ao equipamento Jarteste pode ser observado na Figura 18.

Para a avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo para águas contendo ATZ e SMZ, foram coletadas amostras após a filtração para caracterização em relação aos seguintes parâmetros de desempenho: pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade, COT, absorvância 254 nm, alumínio, concentração de ATZ e concentração de SMZ. Todos esses parâmetros foram analisados de acordo com os métodos descritos na Tabela 17, do item 4.5.1.

Para a caracterização em relação à presença de ATZ e SMZ, uma alíquota de 50 mL da água tratada por ciclo completo foi extraída e concentrada (50 vezes) por SPE, de acordo com o método do item 4.2.1, antes de ser analisada por UPLC-MS/MS.

Figura 18 – Equipamento Jarreste e sistema de FLAs



Fonte: a autora (2017)

4.6.2 Experimento E2 – Ciclo completo associado à adsorção em CAP selecionado

A mesma água de estudo e os mesmos parâmetros operacionais do Experimento E1 foram utilizados no experimento de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP selecionado – Experimento E2.

Foram realizadas simulações considerando dois tempos de contato:

- Tempo de contato de 30 minutos: simulando a adição de CAP logo após a etapa de coagulação. Ou seja, a suspensão de CAP (com concentração original de 2000 mg L^{-1}) foi adicionada aos jarros 1 minuto após o início da coagulação, sendo necessária a realização de ajuste do pH.
- Tempo de contato de 60 minutos: simulando a adição de CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com os agrotóxicos até a etapa de sedimentação. Assim, a suspensão de CAP (com concentração original de 2000 mg L^{-1}) foi adicionada aos jarros e mantida sob agitação de 20 s^{-1} (32 rpm) por 30 minutos, simulando o tempo de contato entre a captação e chegada na ETA. Em seguida, procedeu-se o ajuste de pH para garantir o pH de coagulação antes do início do tratamento por ciclo completo, totalizando tempo adicional de contato da ordem de 30 min, correspondendo às etapas de coagulação, floculação e parte da sedimentação.

As dosagens de CAP foram adotadas em função dos resultados do Experimento C3, de definição das melhores condições de aplicação para o CAP selecionado.

Os parâmetros de desempenho do Experimento E2 foram os mesmos do Experimento E1. Para a caracterização em relação à presença de ATZ e SMZ, uma alíquota de 250 mL da água tratada por ciclo completo e adsorção em CAP, para cada uma das condições testadas, foi extraída e concentrada (250 vezes) por SPE, de acordo com o método do item 4.2.1, antes de ser analisada por UPLC-MS/MS.

4.6.3 Experimento E3 – Ciclo completo associado à adsorção em CAG selecionado

A mesma água de estudo e os mesmos parâmetros operacionais utilizados no Experimento E1 foram adotados no experimento de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG selecionado – Experimento E3.

Após tratamento por ciclo completo, a água filtrada foi armazenada em um galão com capacidade volumétrica de 5 L e, em seguida, submetida ao pós-tratamento em sistema de filtração/adsorção em CAG.

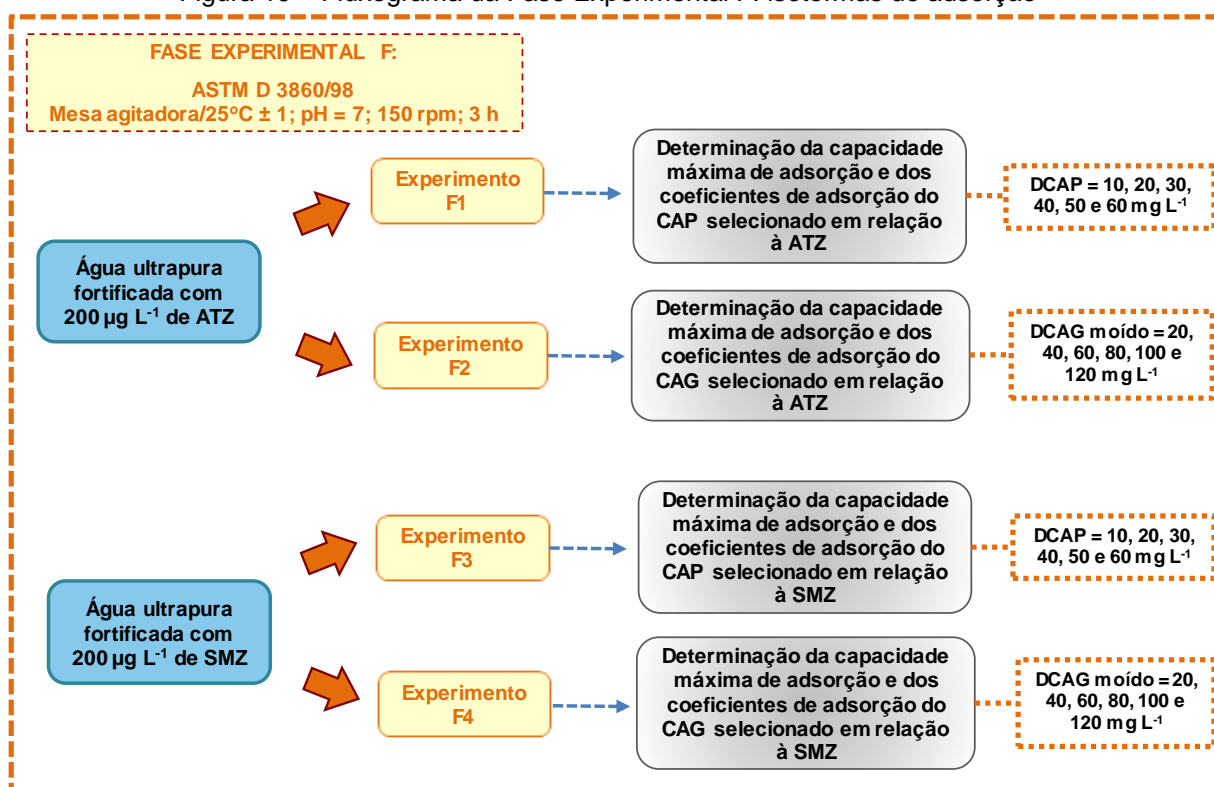
O galão foi posicionado sobre um agitador magnético, para que o líquido se mantivesse homogêneo durante todo o experimento. Foi utilizada bomba peristáltica (marca Ismatec, modelo C.P. 78017-10) de 4 canais, para alimentação simultânea e independente de 3 filtros de CAG através de mangueiras de silicone com DI de 1,14 mm, operados sob as mesmas condições operacionais adotadas no Experimento C2, no item 4.4.2, a fim de possibilitar a obtenção de volume suficiente para análises posteriores. O experimento foi realizado em escoamento contínuo durante cerca de 65 horas.

Os parâmetros de desempenho adotados no Experimento E3 foram os mesmos dos experimentos E1 e E2. Para a caracterização em relação à presença de ATZ e SMZ, uma alíquota de 250 mL da água tratada por ciclo completo seguida de adsorção em CAG foi extraída e concentrada (250 vezes) por SPE, de acordo com o método do item 4.2.1, antes de ser analisada por UPLC-MS/MS.

4.7 FASE EXPERIMENTAL F – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O fluxograma geral da Fase Experimental F está apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma da Fase Experimental F: isotermas de adsorção



Fonte: a autora (2017)

Essa fase foi realizada visando determinar a capacidade máxima de adsorção e os coeficientes de adsorção dos carvões selecionados em relação aos compostos estudados, por meio da elaboração de isotermas de adsorção.

4.7.1 Experimentos F1 e F3 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAP selecionado em relação à atrazina e simazina

Visando obter as isotermas e parâmetros de adsorção do CAP selecionado em relação às moléculas de ATZ e SMZ, foram realizados os experimentos F1 e F3 conforme a ASTM D 3860/98, com modificações.

No Experimento F1 foi utilizada água de estudo preparada com água ultrapura e adição de padrão analítico, de forma a resultar em concentração da ordem de 200,0 µg L⁻¹ de ATZ. Foram utilizados *erlenmeyers* de vidro com capacidade para 250 mL. O volume reacional foi de 200 mL e os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm, temperatura de 25°C ± 1°C, em mesa agitadora. Foi preparada suspensão do CAP selecionado, com concentração original de 2000 mg L⁻¹, por meio da adição de massa previamente seca em estufa a 103°C por 24 h, em tampão

fosfato de Sorensen (pH = 7,0). As dosagens de CAP utilizadas foram: 10; 20; 30; 40; 50 e 60 mg L⁻¹. Essas dosagens de CAP foram definidas utilizando como base o estudo de Piza (2008).

As amostras foram mantidas na mesa agitadora durante o tempo de contato de 3 horas, considerando que o tempo mínimo para alcance do equilíbrio, de acordo com a norma ASTM D 3860/98, é de 2 horas. Após isso, as amostras foram imediatamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm. Para que fosse possível obter concentrações quantificáveis no UPLC-MS/MS, as amostras foram extraídas e concentradas 175 vezes por SPE, de acordo com a metodologia apresentada no item 4.2.1.

Após a realização das análises no UPLC-MS/MS e obtenção das concentrações residuais de ATZ, os dados foram ajustados para a isoterma de Freundlich, seguindo as orientações da literatura mencionada no item 3.4.5. Assim, foi possível obter o coeficiente de correlação (R²), a capacidade máxima de adsorção – q_{emáx} e os coeficientes K e 1/n, por meio da Equação 4, já citada anteriormente:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 4}$$

O Experimento F3 foi realizado sob as mesmas condições operacionais do Experimento F1, porém, neste caso, a água de estudo foi preparada com água ultrapura e adição de padrão analítico de SMZ, de forma a resultar em concentração da ordem de 200,0 µg L⁻¹.

4.7.2 Experimentos F2 e F4 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAG selecionado em relação à atrazina e simazina

Visando obter as isotermas e parâmetros de adsorção do CAG selecionado em relação às moléculas de ATZ e SMZ, foram realizados os experimentos F2 e F4 conforme a ASTM D 3860/98, com modificações.

No Experimento F2, foram utilizadas as mesmas condições operacionais dos Experimento F1, utilizando-se água de estudo preparada com água ultrapura e adição de padrão analítico, de forma a resultar em concentração da ordem de 200,0 µg L⁻¹ de ATZ. O CAG foi previamente moído em moinho (marca Marconi, modelo

MA 048) e masserado, até que 95% da amostra passasse pela peneira de 325-mesh, conforme recomenda a ASTM D 3860/98, e seco em estufa a 103°C por 24 h. Foi preparada suspensão do CAG moído em tampão fosfato de Sorensen (pH = 7,0) com concentração de 2000 mg L⁻¹. As dosagens de CAG utilizadas foram: 20; 40; 60; 80; 100 e 120 mg L⁻¹. Essas dosagens de CAG foram definidas utilizando como base os estudos de Piza (2008) e Coelho et al. (2012).

O Experimento F4 foi realizado sob as mesmas condições operacionais do Experimento F2, porém, neste caso, a água de estudo foi preparada com água ultrapura e adição de padrão analítico de SMZ, de forma a resultar em concentração da ordem de 200,0 µg L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A implementação do método cromatográfico para análise de agrotóxicos (Fase Experimental A), a avaliação da qualidade da água do rio Tibagi (parte da Fase Experimental B), a caracterização da água do rio Tibagi e os diagramas de coagulação (Fase Experimental D), foram desenvolvidos de forma colaborativa com o estudo de Jurkevicz (2017) e, portanto, partilha dos mesmos resultados.

5.1 FASE EXPERIMENTAL A – PREPARO DE AMOSTRAS E IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A Fase Experimental A correspondeu a uma etapa preliminar, de implementação e consolidação de métodos, e não apresenta resultados específicos. No entanto, viabilizou a obtenção de dados nas demais fases experimentais deste trabalho.

5.2 FASE EXPERIMENTAL B – AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI E ESTUDO DE PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

5.2.1 Avaliação da qualidade da água do rio Tibagi

Os resultados da fase de avaliação da qualidade da água do rio Tibagi em relação à presença de agrotóxicos são apresentados na Tabela 19.

Observa-se que, dentre os compostos analisados, apenas a atrazina e o tebuconazol foram identificados nas três coletas realizadas. Em relação aos valores quantificados, todos apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 e pela Portaria MS 2.914/2011, visto que foram encontradas concentrações na faixa de ng L^{-1} e as legislações permitem concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 19 – Concentração de diferentes agrotóxicos nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi

Agrotóxicos	Concentração amostra (ng L ⁻¹)			VMP (µg L ⁻¹)* BRASIL (2005)	VMP (µg L ⁻¹)** BRASIL (2011)
	Tibagi 01 (08/08/2016)	Tibagi 02 (05/12/2016)	Tibagi 03 (09/02/2017)		
Alaclor	ND	ND	ND	20	20
Ametrina	ND	ND	ND	-	-
Atrazina	8,2	177,4	60,8	2,0	2,0
Carbendazim	ND	9,2	20,7	-	120,0 (+benomil)
Carbofurano	ND	ND	ND	-	7,0
Clomazona	ND	3,9	ND	-	-
Diuron	ND	5,2	3,8	-	90,0
Fluroxipir	ND	ND	ND	-	-
Hexazinona	ND	ND	ND	-	-
Imazaquim	ND	ND	ND	-	-
Imazetapir	ND	ND	ND	-	-
Imidacloprido	NQ	5,6	10,3	-	-
Malation	NQ	NQ	4	0,1	-
Metolacoloro	NQ	4,1	43,0	10	10
Simazina	ND	2,2	ND	2,0	2,0
Tebuconazol	5	6	8,8	-	180
Tebutiuron	ND	ND	ND	-	-

OBS: ND = não detectado; NQ = detectado, mas não quantificável; VMP = Valor Máximo Permitido.

*Resolução CONAMA 357/2005; **Portaria MS 2.914/2011

Um estudo realizado por Montagner et al. (2014), com 46 amostras, em águas superficiais do estado de São Paulo apresentou resultado semelhante, pois foram detectados em maior número os agrotóxicos carbendazim, atrazina e tebuconazol, com frequências de detecção de 85, 46 e 13%, respectivamente. As concentrações observadas também foram da ordem de ng L⁻¹, chegando ao valor máximo observado de 293 ng L⁻¹ para a atrazina.

Ao observar os resultados apresentados na Tabela 19, verifica-se que houve presença de maior número de agrotóxicos (e em maiores concentrações) nos meses de dezembro e fevereiro, indicando certa sazonalidade na ocorrência desses compostos em águas, visto que esses são meses nos quais os plantios são realizados e também são mais chuvosos do que agosto (primeira coleta realizada).

Esse resultado está de acordo com os dados disponibilizados pela SEAB-PR (2001), que relatou que o maior volume de comercialização de herbicidas no estado do Paraná no ano de 2000 ocorreu no quarto trimestre anual. Segundo Inoue et al. (2003), isso ocorreu, provavelmente, devido ao aumento da demanda provocada pela safra de verão, na qual as culturas exploradas são o milho e a soja, consideradas as principais do estado.

No ano 2000, a região norte do estado apresentou maior volume de comercialização de herbicidas, quando comparada às demais regiões. No quarto trimestre, o Paraná comercializou 7.381,31 toneladas de herbicidas (ingrediente ativo), sendo que, deste total, 4.568,28 toneladas foram comercializadas pela região norte e 3.438,00 toneladas foram comercializadas na cidade de Londrina (SEAB-PR, 2001).

Ainda em 2000, o herbicida atrazina representou 20,12% do total das vendas, ficando atrás apenas do glifosato (SEAB-PR, 2001). No estudo de Inoue et al. (2003), a atrazina se destacou dentre os demais herbicidas avaliados em relação ao seu potencial de lixiviação, de acordo com os critérios adotados pelos autores. Estes dados destacam a importância desta região/cidade para a agricultura paranaense e, por outro lado, subsidiam a condição de risco de contaminação dos mananciais por estes agrotóxicos.

Dentre as coletas realizadas no presente estudo, o composto que apresentou as maiores concentrações quantificadas em todas as amostras foi a atrazina, conforme apresentado na Tabela 19, com valores de até $177,4 \text{ ng L}^{-1}$, na amostra do dia 05/12/2016. A atrazina é utilizada em culturas de milho, comumente plantadas na região de Londrina. Nos últimos anos, esse composto tem sido utilizado em conjunto com a simazina, que também é um herbicida utilizado em plantios de milho. Inclusive, diversos produtos comerciais disponíveis no mercado apresentam em sua composição ambos os compostos, em proporções equivalentes, como, por exemplo, Extrazin SC, Primatop SC, Herbimix WG, Actiomex 500 SC e Controller 500 SC.

Os compostos atrazina e simazina já foram encontrados em águas superficiais e subterrâneas, em estudos de monitoramento realizados em diferentes estados, tais como Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, São Paulo e Mato Grosso (LAABS et al., 2002; BORTOLUZZI et al., 2006; ARMAS et al., 2007; DORES et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2012; ALBUQUERQUE et al., 2016). Dentre esses trabalhos, as concentrações chegaram a $9,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina (NOGUEIRA et al., 2012) e $0,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a simazina (ARMAS et al., 2007).

Os níveis detectados, em geral, são baixos quando comparados aos limites das legislações vigentes, porém, considerando-se os dados de frequência de ocorrência (Tabela 19), estabilidade e sinergia no ambiente, possíveis efeitos à saúde e que o estado do Paraná tem se destacado como um dos maiores produtores de milho do

país (PARANÁ, 2013), selecionou-se, neste estudo, os agrotóxicos atrazina – ATZ e simazina – SMZ para serem utilizados nos experimentos de tratabilidade de água.

5.2.2 Estudo de parâmetros cromatográficos

O estudo dos parâmetros cromatográficos do método teve como foco os compostos ATZ e SMZ, visto que estes foram selecionados para os experimentos de tratabilidade. Os resultados são apresentados detalhadamente no Apêndice A.

A estabilidade dos compostos foi analisada em três condições distintas. Amostras de água ultrapura contendo, inicialmente, 69 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e 38,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ foram mantidas na geladeira, em freezer (a -20°C) e em temperatura ambiente durante 3 meses. A Tabela 20 apresenta as concentrações residuais desses compostos nas três condições avaliadas, antes e após os 3 meses.

Tabela 20 – Avaliação da estabilidade da ATZ e da SMZ em diferentes condições

Condição testada	ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% de redução da ATZ	SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% de redução da SMZ
Concentração inicial	69,0	-	38,5	-
Amostra mantida na geladeira por 3 meses	61,8	10,4	34,2	11,2
Amostra mantida no freezer por 3 meses	64,7	6,2	34,2	11,2
Amostra mantida em temperatura ambiente por 3 meses	61,7	10,6	34,0	11,7

Verifica-se que, para a ATZ, a porcentagem de redução na concentração do composto após os 3 meses variou de 6,2 a 10,6%, sendo que a menor porcentagem de degradação ocorreu na amostra mantida em freezer. Já para a SMZ, a redução na concentração variou de 11,2 a 11,7%, de forma que não houve considerável variação nas concentrações residuais em relação à condição em que a amostra foi mantida.

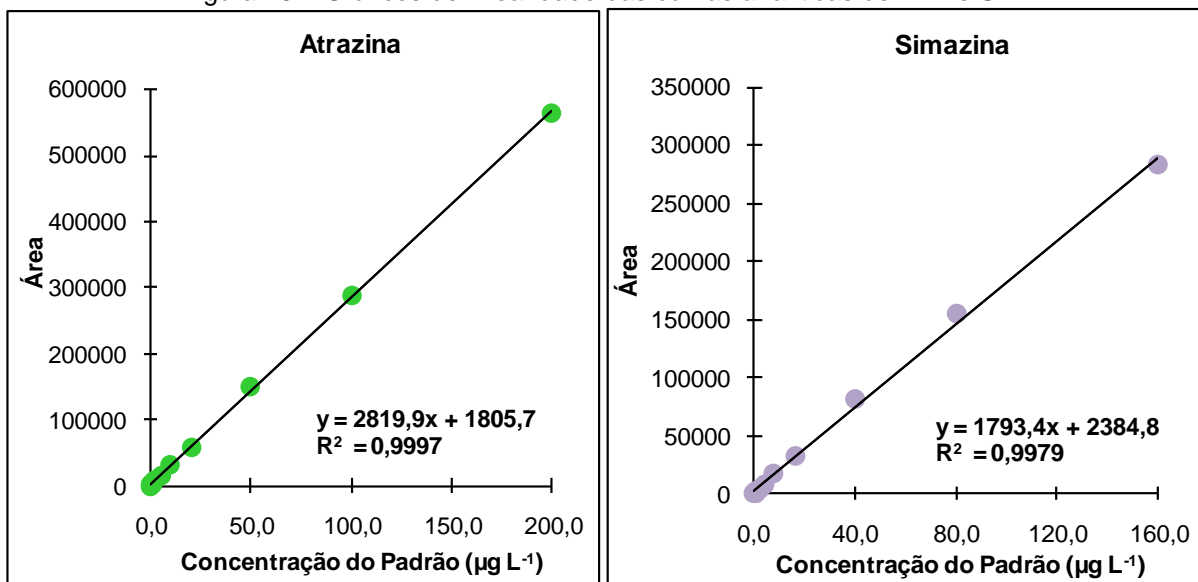
Esse resultado já era esperado, visto que, de acordo com a literatura, tanto a ATZ, como a SMZ apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente, com valores elevados de meia-vida. Este fato justifica a ocorrência quase que contínua destes compostos ao longo de todo o ano em programas de monitoramento, mesmo após exposição às intempéries, ainda que em baixas concentrações (MAUCK et al., 1976; IARC, 1999; SOLOMON et al., 2008; JABLONOWSKI et al., 2011; ZHANG et al., 2012). De qualquer maneira, todas as amostras dos experimentos deste trabalho

foram mantidas a -20°C até o momento das análises, visando minimizar a degradação dos compostos.

5.2.2.1. Linearidade e intervalo de aplicação

Os picos dos cromatogramas de cada ponto das curvas analíticas, elaboradas conforme o item 4.3.2.1, foram integrados para obtenção das intensidades das áreas. Após isso, foram calculadas as médias das áreas das triplicatas, as quais foram plotadas em relação às suas respectivas concentrações e podem ser visualizadas na Figura 20.

Figura 20 – Gráficos de linearidade das curvas analíticas de ATZ e SMZ



Os ajustes lineares propostos para a correlação das intensidades das áreas dos picos de ATZ e SMZ com suas respectivas concentrações resultaram em R^2 de 99,97% e 99,79%, respectivamente, para os pontos experimentais e faixas de trabalho adotados.

A Tabela 21 apresenta as médias dos valores das áreas e dos DPRs das replicatas de cada ponto de cada curva analítica para os analitos de interesse.

Tabela 21 – Valores médios de área e de desvio padrão relativo – DPR das três repetições, de cada concentração dos padrões de ATZ e SMZ, das curvas analíticas

ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área média	DPR (%)	SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área média	DPR (%)
0,1563	572,0	11,3	0,125	387,8	10,9
0,3125	1103,2	7,8	0,25	589,7	10,5
0,625	1940,6	3,5	0,5	1068,4	8,8
1,25	4043,8	4,7	1	2240,9	1,9
2,5	7663,8	2,7	2	4521,5	1,6
5	15007,1	0,9	4	8546,4	1,5
10	30442,8	1,5	8	16953,1	2,1
20	59199,9	0,3	16	33094,8	1,6
50	148404,5	1,9	40	80586,6	1,8
100	289182,8	2,7	80	154127,1	0,8
200	561630,7	2,1	160	283432,9	1,3

Observa-se que os valores de DPR variaram de 0,3 a 11,3% para a ATZ e de 0,8 a 10,9% para a SMZ, sendo que, no geral, todos foram baixos ou moderados.

A linearidade dos ajustes matemáticos também foi avaliada pelos coeficientes de correlação – r, que resultaram em 0,9999 (99,99%) para a ATZ e 0,9989 (99,89%) para a SMZ, conforme apresentado na Tabela 22. Sendo assim, em relação ao valor mínimo de referência disponibilizado pela ANVISA (2003), de 0,99, a linearidade foi considerada satisfatória para ambos os compostos, indicando elevado grau de associação entre as variáveis concentração do analito e área do cromatograma.

Tabela 22 – Parâmetros para análise da linearidade do método cromatográfico da ATZ e da SMZ

Agrotóxico	DPR intracorrída (%)	R ²	r
Atrazina	3,6	0,9997	0,9999
Simazina	3,9	0,9979	0,9989

O DPR intracorrída (média dos valores obtidos para cada ponto) entre as triplicatas das curvas de calibração resultou em 3,6% para a ATZ e 3,9% para a SMZ (Tabela 22), valor também considerado satisfatório.

Os resultados alcançados neste estudo estão de acordo com os que vêm sendo relatados na literatura. Rodríguez-González et al. (2016) realizaram estudo aplicando a técnica de UPLC-MS/MS para determinação de herbicidas do grupo triazina. O método implementado pelos autores utilizou como fase móvel água e metanol com adição de acetato de amônio, com tempo de corrida de 11 minutos e

vazão de fase móvel de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$. Os resultados obtidos indicaram R^2 de 0,9990 tanto para a ATZ, quanto para a SMZ.

Os estudos de Montagner et al. (2014), utilizando a técnica de HPLC- MS/MS, obtiveram os seguintes resultados para a ATZ: DPR intracorrída de 1% e coeficiente de correlação de 0,998, valores coerentes com os obtidos neste trabalho.

Como os intervalos adotados para as curvas analíticas, de 0,1563 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ e de 0,125 a $160 \mu\text{g L}^{-1}$ para a SMZ, apresentaram linearidade satisfatória, com r superior a 0,99, de acordo com a ANVISA (2003), e baixos valores de DPR, esses foram os intervalos de aplicação estabelecidos neste trabalho.

5.2.2.2. Limite de Detecção – LD

Os valores de LD desse estudo variaram de acordo com o método de preparo de amostra. Para amostras analisadas sem prévia extração e concentração em SPE, o LD é aquele correspondente ao da curva de calibração. Já para amostras que passaram por processo de concentração por SPE, com fatores de concentração – FC diversos, o valor do LD do método deve ser dividido pelo FC da amostra e resulta inferior ao LD da curva, sendo inversamente proporcional ao FC. Ou seja, quanto maior o fator de concentração, menor é o LD, conforme pode ser visualizado na Tabela 23.

Tabela 23 – Limites de Detecção da curva analítica e do método de preparo de amostras

Agrotóxico	LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD Método - considerando diferentes concentrações por SPE (ng L^{-1})			
		FC = 500x	FC = 250x	FC = 150x	FC = 50x
Atrazina	0,5	0,9	1,8	3,0	9,0
Simazina	0,1	0,2	0,4	0,6	1,9

OBS: FC = Fator de Concentração.

Pode-se observar que os valores de LD da SMZ resultaram inferiores aos da ATZ, de maneira que os LDs das curvas analíticas foram de 0,1 e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos com dados da literatura, observa-se grande coerência, visto que Montagner et al. (2014), por exemplo, utilizando o equipamento HPLC-MS/MS, para curvas analíticas que variavam de 0,5 a $250 \mu\text{g L}^{-1}$, obtiveram os seguintes limites para a ATZ: LD curva = $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e LD = 2 ng L^{-1} para FC = 250 vezes.

5.2.2.3. Limite de Quantificação – LQ

De forma similar, os valores de LQ também variaram conforme o método de preparo de amostras e são ilustrados na Tabela 24.

Tabela 24 – Limites de Quantificação da curva analítica e do método de preparo de amostras

Agrotóxico	LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ Método - considerando diferentes concentrações por SPE (ng L^{-1})			
		FC = 500x	FC = 250x	FC = 150x	FC = 50x
Atrazina	1,5	3,0	6,0	10,1	30,2
Simazina	0,3	0,6	1,3	2,1	6,4

OBS: FC = Fator de Concentração.

Pode-se observar que os valores de LQ da SMZ também resultaram inferiores aos da ATZ, de maneira que os LQs das curvas analíticas foram de 0,3 e 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Sendo assim, pode-se considerar que o método implementado foi mais sensível para a análise de SMZ do que para a análise de ATZ.

Assim como mencionado na análise dos valores de LD, comparando os resultados de LQ obtidos com os da literatura, observa-se grande coerência, visto que, Montagner et al. (2014), por exemplo, obtiveram os seguintes limites para a ATZ: LQ curva = 1,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = 7 ng L^{-1} para FC = 250 vezes.

Considerando os valores máximos permitidos – VMP de ATZ e SMZ pelas legislações pertinentes, pode-se considerar que o método implementado apresenta sensibilidade adequada, com valores de LD e LQ bem inferiores aos de VMP, uma vez que a análise de amostras de água bruta e tratada por UPLC-MS/MS requer a etapa de extração/concentração.

5.2.2.4. Precisão e exatidão

Considerando as triplicatas das curvas analíticas elaboradas no presente estudo (item 4.3.2.1), os valores obtidos como DPR intercorridas, ou seja, médias dos valores obtidos para cada ponto, calculadas para as corridas realizadas em dias diferentes, que estão relacionados à precisão do método, foram de 7,6 e 6,3% para a ATZ e para a SMZ, respectivamente.

Na Tabela 25 podem ser visualizados os resultados dos experimentos de recuperação, com as porcentagens de recuperação médias, e seus DPRs intracorridas e intercorridas, para os diferentes níveis de concentração de ATZ e de

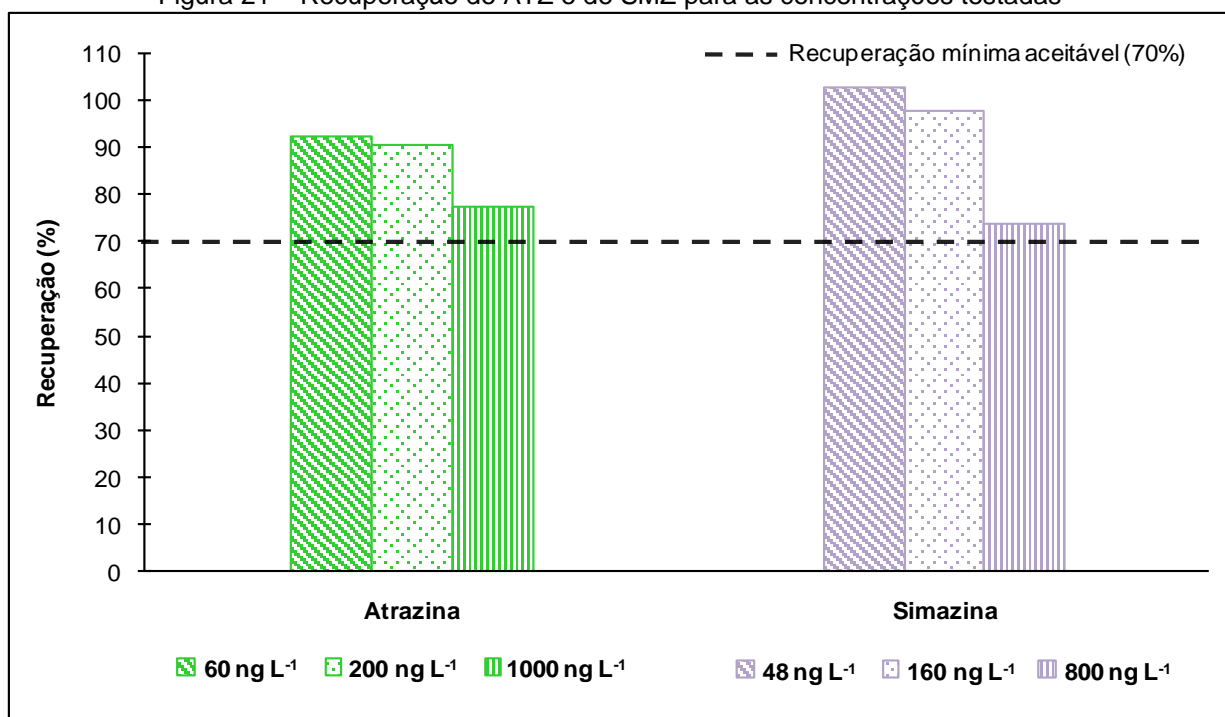
SMZ. As porcentagens de recuperação e o valor mínimo aceitável também são ilustrados na Figura 21.

Tabela 25 – Porcentagens de recuperação obtidas para diferentes níveis de concentração após SPE (exatidão do método) e seus respectivos valores de DPR (precisão intracorrida e intercorridas)

Atrazina						Simazina											
60 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹			1000 ng L ⁻¹			48 ng L ⁻¹		160 ng L ⁻¹		800 ng L ⁻¹					
Rec. (%)	DPR (%)		Rec. (%)	DPR (%)		Rec. (%)	DPR (%)		Rec. (%)	DPR (%)		Rec. (%)	DPR (%)				
	intra	inter		intra	inter		intra	inter		intra	inter		intra	inter			
92,6	7,5	4,6	90,7	5,8	2,8	77,7	3,4	2,3	103,2	9,1	6,8	98,1	4,1	3,9	74,0	7,4	3,4

OBS: Rec. = recuperação; intra DPR = Desvio Padrão Relativo intracorridas; inter DPR = Desvio Padrão Relativo intercorridas

Figura 21 – Recuperação de ATZ e de SMZ para as concentrações testadas



Observa-se que, para os três níveis de concentração testados, as porcentagens de recuperação alcançadas foram superiores a 70%, valor mínimo aceitável, de acordo com ANVISA (2003).

A porcentagem de recuperação mais próxima de 100% e, portanto, que resultou em concentração mais próxima à real, foi a da amostra fortificada com 160,0 ng L⁻¹ de SMZ, que obteve recuperação de 98,1%. A menor porcentagem de recuperação obtida também foi para o composto SMZ (74,0%), para a amostra fortificada com 800 ng L⁻¹.

Para ambos os compostos, a maior porcentagem de recuperação obtida foi de 103,2%, para a amostra fortificada com 48,0 ng L⁻¹ de SMZ, resultando na concentração média quantificada de 49,5 ng L⁻¹.

Pode-se perceber que quanto menor o valor da concentração testada, maior a porcentagem de recuperação. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido à dificuldade de homogeneização de elevadas concentrações durante o preparo das soluções, devido aos possíveis interferentes do processo de SPE (com consequente eluição incompleta do analito), ou devido ao fato dos níveis e volumes testados se aproximaram à capacidade de extração do cartucho.

Em relação à literatura consultada, Rodríguez-González et al. (2016) obtiveram recuperação de ATZ e de SMZ da ordem de 81,0% e 83,3%, respectivamente, para amostras fortificadas com 100 ng L⁻¹ de ambos os compostos, valores considerados adequados e satisfatórios pelos autores. Montagner et al. (2014) relataram os seguintes valores de recuperação para a ATZ: 121% (intra DPR = 51%), 92% (intra DPR = 6%) e 85% (intra DPR = 12%), para amostras fortificadas com 10, 150 e 1000 ng L⁻¹, respectivamente.

Como os valores de DPR, tanto para as curvas analíticas, quanto para as amostras do experimento de recuperação, foram inferiores a 20%, conforme recomendado por Montagner et al. (2014), e as porcentagens de recuperação obtidas foram todas superiores a 70% e inferiores a 130%, de acordo com critério da ANVISA (2003), o método implementado neste trabalho foi considerado satisfatoriamente preciso e exato.

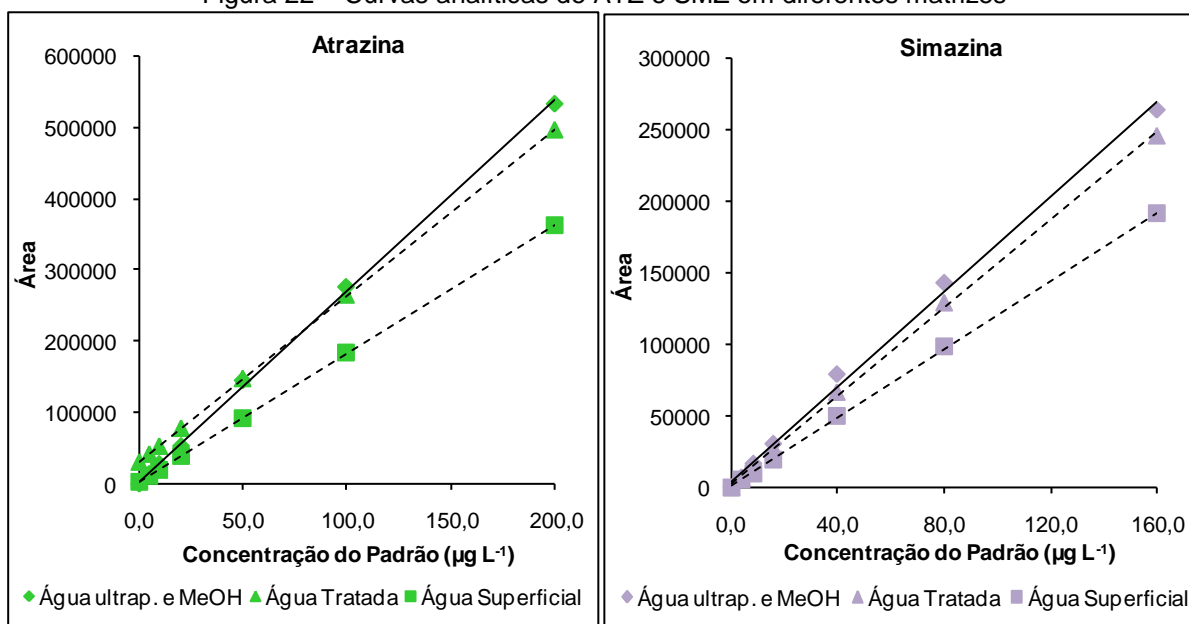
5.2.2.5. Efeito Matriz – EM

Os resultados do estudo de EM são apresentados na Tabela 26 e na Figura 22.

Tabela 26 – Porcentagem de Efeito Matriz das curvas analíticas preparadas em água tratada e em água superficial em relação à curva analítica preparada com água ultrapura e metanol (90/10)

Agrotóxicos	Efeito Matriz (%)	
	Água Tratada	Água Superficial
Atrazina	-13	-33
Simazina	-6	-27

Figura 22 – Curvas analíticas de ATZ e SMZ em diferentes matrizes



Embora as áreas médias obtidas para a ATZ na curva em água tratada tenham sido superiores às da curva padrão nas concentrações iniciais (de 5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$), o EM observado, no geral, foi de supressão. Ou seja, as áreas da maioria dos pontos das curvas de calibração foram reduzidas para as amostras advindas de água superficial e de água tratada, em relação à curva elaborada com solução 90/10 (v/v) de água ultrapura e metanol fortificada com padrões analíticos.

Pode-se constatar que o EM foi mais intenso para a curva preparada com amostras de água superficial, resultando em -33% para a ATZ e -27% para a SMZ. Isso ocorreu, pois, segundo Caldas et al. (2011), a água bruta é uma matriz mais complexa do que as demais e contém em sua composição espécies iônicas e resíduos orgânicos, tais como ácidos húmicos, que podem ocasionar a redução do sinal analítico.

Durante a realização das análises em UPLC-MS/MS, o EM é tipicamente causado pela interferência dos componentes da matriz, que podem coeluir com os analitos, havendo competição durante o processo de ionização, fato que explica a supressão de sinal observada para a ATZ e para a SMZ. Devido aos interferentes das matrizes “água superficial” e “água tratada”, a ionização dos analitos foi reduzida, causando a supressão desses íons e ocasionando no EM negativo.

Caldas et al. (2016), utilizando método implementado em HPLC-MS/MS, obtiveram as seguintes porcentagens de EM para ATZ e SMZ em água tratada: -6% e 1%, respectivamente. Para amostras extraídas por SPE e concentradas 250

vezes, Montagner et al. (2014) encontraram para a ATZ as seguintes porcentagens de EM, para água de rio e água tratada, respectivamente: -18% e -32%. Oshita e Jardim (2015), utilizando método de preparo de amostras Quechers, modificado com SPE em cartucho à base de sílica, para análise de agrotóxicos em morangos, obtiveram EM de cerca de -30% para a ATZ e 20% para a SMZ.

Neste estudo, as únicas etapas que envolveram a análise da presença de agrotóxicos em água bruta previamente extraída por SPE foram: Fase Experimental B e início das fases experimentais D e E (para verificação da concentração inicial da água bruta do rio Tibagi sem e com fortificação com os agrotóxicos de interesse). Ou seja, nos demais experimentos acredita-se que o EM presente nas análises foi minimizado, sendo mais próximo daquele observado nas amostras de “água tratada” (-13% para a ATZ e -6% para a SMZ).

Alguns autores relatam que porcentagens de EM de $\pm 20\%$ em análises de agrotóxicos não são significativas ou podem ser consideradas leves (KMELLÁR et al., 2008; PIZZUTTI et al., 2009). Portanto, pode-se afirmar que o EM na maioria das amostras analisadas neste estudo foi baixo.

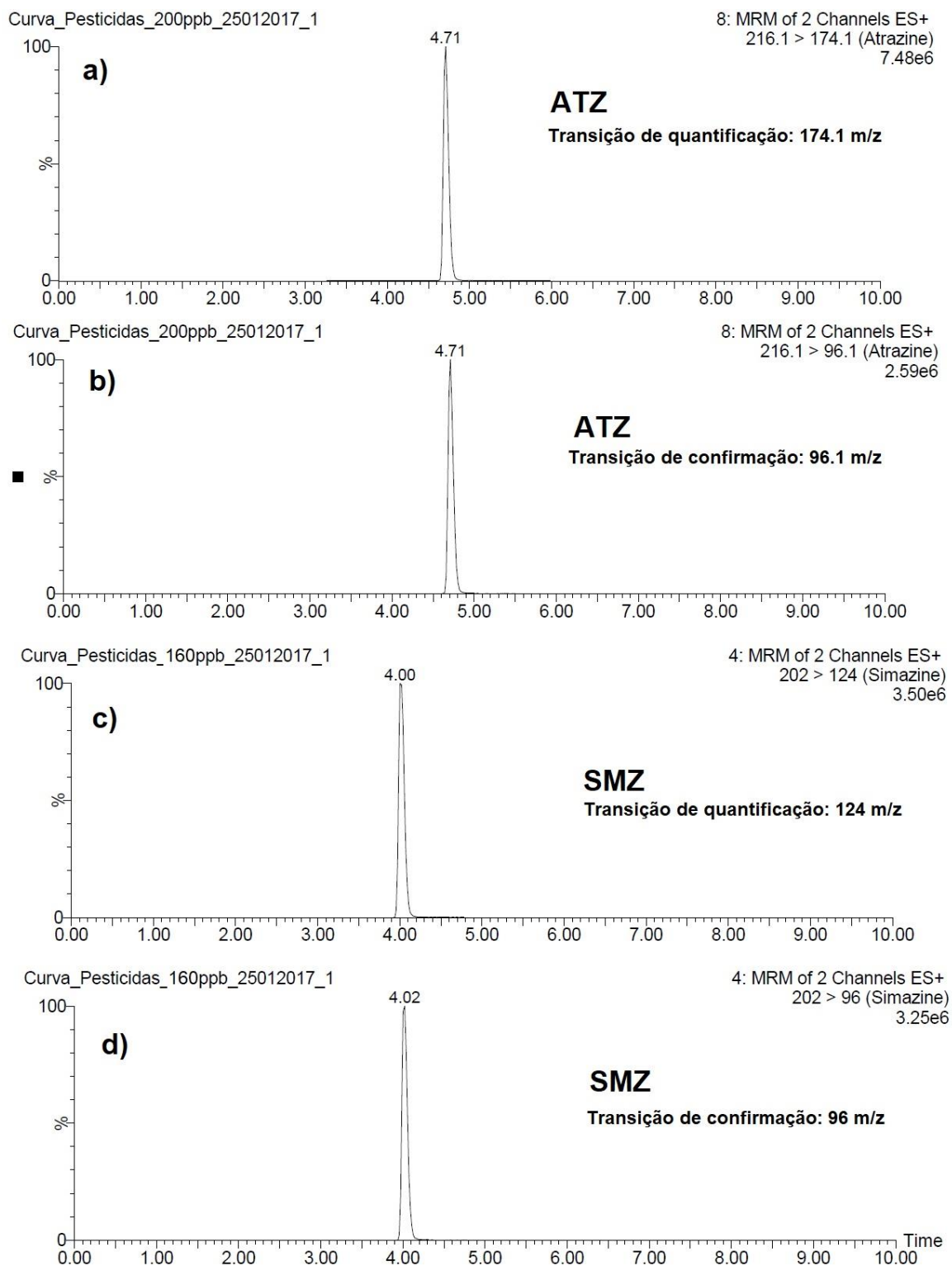
Apesar disso, esse fenômeno poderia ter sido minimizado se fosse adotada uma etapa para limpeza do cartucho de SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e a eluição dos analitos, processo que removeria alguns dos interferentes, conforme relatado por Montagner et al. (2014).

Considerando as recomendações de Oshita e Jardim (2015), o EM também poderia ter sido minimizado com a adoção das seguintes medidas: modificações no branco da matriz e otimização no método em relação à coluna cromatográfica e gradiente de fase móvel.

5.2.2.6. Especificidade/seletividade

A Figura 23 apresenta cromatogramas típicos obtidos para os agrotóxicos analisados, suas transições – a) e b) para ATZ e c) e d) para SMZ, e tempos de retenção, considerando um dos pontos das curvas de calibração elaboradas no estudo de linearidade, item 4.3.2.1 ($200 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ e $160 \mu\text{g L}^{-1}$ para a SMZ).

Figura 23 – Cromatogramas típicos: a) Transição de quantificação da ATZ; b) Transição de confirmação da ATZ; c) Transição de quantificação da SMZ; d) Transição de confirmação da SMZ



Como o método possui detecção por espectrometria de massas e utiliza uma das transições/quebras da molécula para quantificação (a mais sensível) e outra para confirmação, apenas a comparação entre os picos dos compostos na Figura 23 já confirma a especificidade/seletividade, visto que este tipo de detector permite que

não sejam detectados picos coincidentes nas análises. O mesmo comportamento foi observado nos cromatogramas das curvas elaboradas no estudo de EM, embora tenham sido realizadas com amostras de água superficial e água tratada, não houveram picos coincidentes com os dos analitos de interesse.

As leituras dos brancos não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de retenção da ATZ e da SMZ, fato que confirmou a inexistência de componentes das matrizes (água ultrapura/metanol, água superficial e água tratada) que interferissem na especificidade/seletividade. Além disso, as variações nos tempos de retenção dos compostos nas análises realizadas foram insignificantes. Sendo assim, o método foi considerado específico/seletivo para a ATZ e a SMZ.

5.3 FASE EXPERIMENTAL C – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO E GRANULAR E DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

De acordo com Coelho et al. (2012), carvões com predominância de microporos são favoráveis à adsorção de moléculas pequenas. As moléculas da ATZ e da SMZ possuem cerca de 8,5 e 7,5 Å, respectivamente (COELHO et al., 2012; SANNINO et al., 2015), dimensões que se enquadram no diâmetro dos microporos primários (<8 Å) e secundários (8-20 Å), conforme ilustrado na Tabela 7.

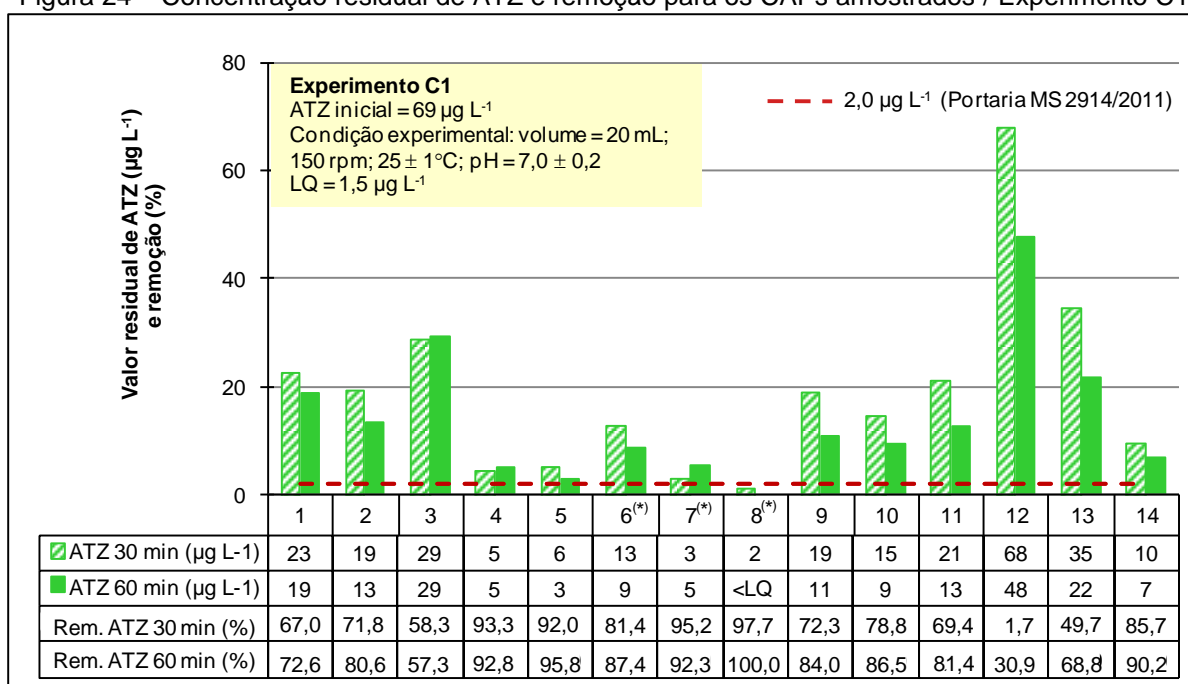
Considerando que o NI está diretamente relacionado à quantidade de microporos (WARHURST et al., 1997; EL-HENDAWY et al., 2001), espera-se que os carvões com maiores NI sejam os mais apropriados para adsorção de ATZ e SMZ.

5.3.1 Experimento C1 – Seleção do CAP a ser aplicado

No Experimento C1, foi utilizada água de estudo preparada com água ultrapura e adição de padrões analíticos de ATZ e SMZ, que resultaram nas concentrações de 69 e 38,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada composto, respectivamente (para concentrações previstas de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), e dosagem de CAP de 20 mg L^{-1} .

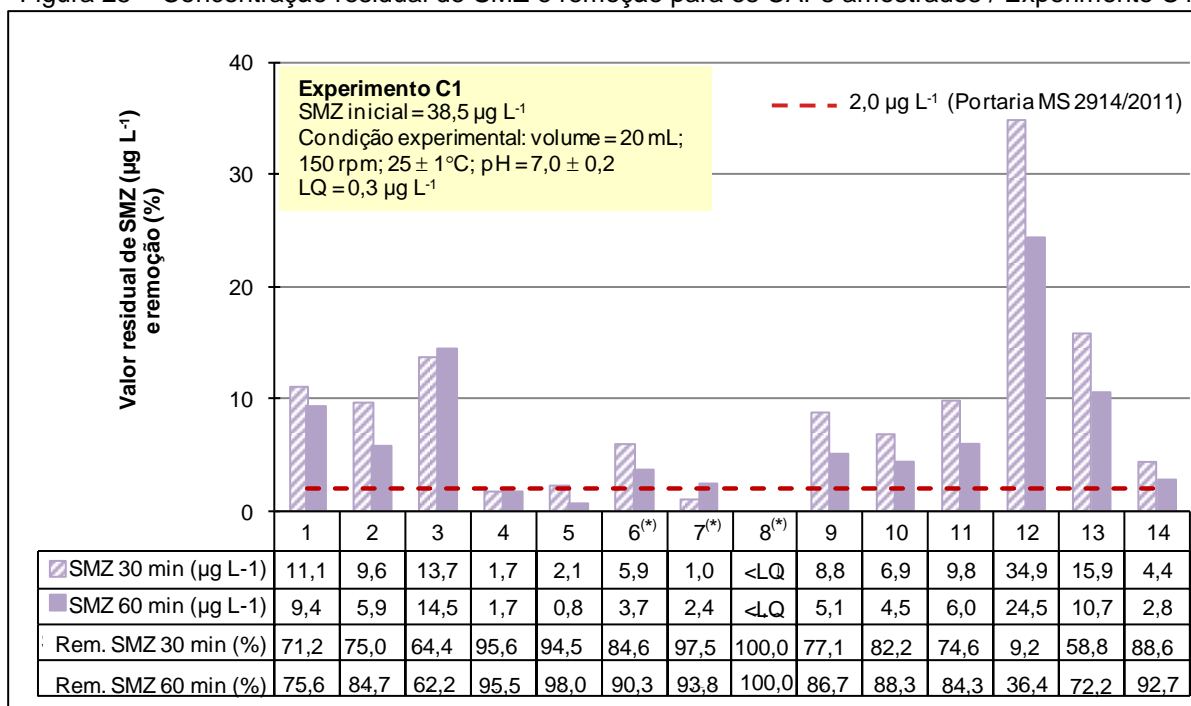
Os resultados de concentração residual de ATZ e de SMZ, para os 14 CAPs utilizados no Experimento C1, cujo objetivo foi selecionar o carvão a ser utilizado nos experimentos de tratabilidade, são apresentados na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente.

Figura 24 – Concentração residual de ATZ e remoção para os CAPs amostrados / Experimento C1



(*)CAPs importados

Figura 25 – Concentração residual de SMZ e remoção para os CAPs amostrados / Experimento C1



(*)CAPs importados

De acordo com as características dos carvões utilizados neste estudo, listadas na Tabela 15, esperava-se que os carvões com maiores NI fossem os mais apropriados para adsorção de ATZ e SMZ (CAPs 5, 6^(*), 7^(*), 8^(*) e 9).

Apesar do CAP7^(*) possuir o maior NI dentre todos os CAPs utilizados (1130 mg g⁻¹), as menores concentrações residuais, tanto de ATZ, quanto de SMZ, foram obtidas após aplicação do CAP8^(*), que chegou a atingir 100% de remoção de ambos os compostos após 60 minutos de tempo de contato. O CAP8^(*) possui o segundo maior NI dentre os CAPs testados, resultando em 1098 mg g⁻¹.

O CAP nacional de melhor desempenho foi o CAP5, com NI = 942 mg g⁻¹ (valor próximo do NI mais elevado dentre os CAPs testados), produzido a partir de pinus, que apresentou as concentrações residuais de ATZ e de SMZ de 3 e 0,8 µg L⁻¹ após 60 minutos de tempo de contato, representando remoção de 95,8 e 98,0%, respectivamente. O CAP12 é o que possui menor NI, de 4 mg g⁻¹ e, conseqüentemente, foi o que apresentou a menor remoção dos compostos estudados.

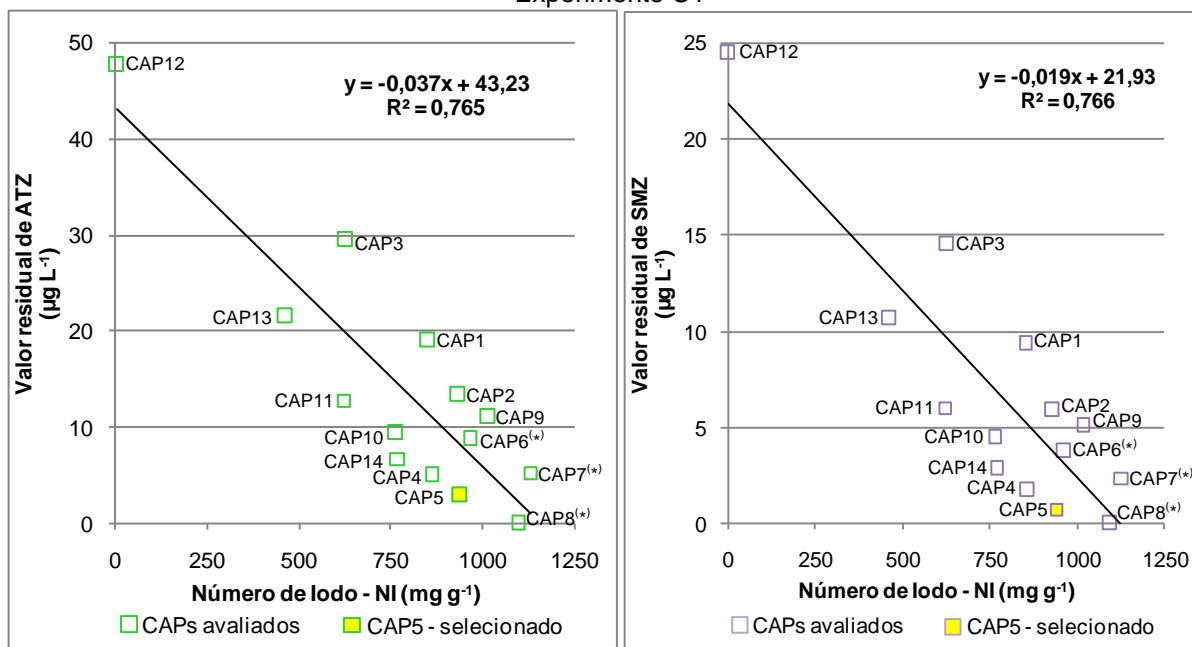
Estudos realizados por Loureiro (2012) confirmam que CAPs com elevado valor de NI são mais eficientes para a remoção de agrotóxicos. A autora realizou experimentos para remoção de 2,4-D (100 mg L⁻¹), em escala de bancada, com CAP de casca de coco (NI = 643,92 mg g⁻¹) e CAP de pinus (NI = 537,55 mg g⁻¹). O CAP de casca de coco, com NI superior, apresentou maior capacidade de remoção do composto analisado.

Embora o valor residual de ATZ após aplicação do CAP5 não atenda o limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011, de 2,0 µg L⁻¹, este foi o CAP selecionado, considerando que a dosagem de CAP utilizada neste experimento (20 mg L⁻¹), foi fixada aleatoriamente, e otimizada posteriormente para aplicação nos experimentos de tratabilidade, visando obter maior remoção desse composto. O CAP5 foi selecionado devido aos custos e dificuldades associados à aquisição do CAP8^(*), que é importado, visando à possibilidade de aplicação em escala real, que não seriam vantajosos.

As concentrações residuais de ATZ e SMZ após 60 minutos de tempo de contato foram plotadas em relação aos dados de caracterização: NI, IF e IAM (listados na Tabela 15). Para o IF, verificou-se baixa associação, com R² = 0,0024 (ATZ) e 0,0044 (SMZ). Para o IAM, foram obtidos valores de R² superiores - R² = 0,702 (ATZ) e 0,679 (SMZ). Conforme observado por Loureiro (2012), o parâmetro com maior associação com as concentrações residuais foi o NI. Na Figura 26, observa-se a relação direta entre as concentrações residuais dos compostos

estudados e os valores de NI, com coeficientes de determinação – $R^2 = 0,765$ (ATZ) e $0,766$ (SMZ).

Figura 26 – Valores de NI e concentração residual de ATZ e SMZ para os CAPs testados / Experimento C1



Plotando-se os valores de NI e de IAM dos carvões testados, foi obtido $R^2 = 0,7058$.

Neste estudo, foi observado que os CAPs com NI acima de 600 mg g^{-1} , conforme estipula a NBR 11834/1991, não foram necessariamente eficientes. O CAP3, por exemplo, possui $\text{NI} = 629 \text{ mg g}^{-1}$ e obteve um residual de 29 µg L^{-1} para a ATZ e $14,5 \text{ µg L}^{-1}$ para a SMZ, valores bem acima do limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011 ($2,0 \text{ µg L}^{-1}$), com eficiências de remoção de 57,3 e 62,2%, respectivamente.

A caracterização complementar do CAP5, realizada por Francisco (2016), resultou em área de superfície específica de BET de $874,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com 70% de microporos e volume específico em função do tamanho do poro de $0,547 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, com 46% de microporos, conforme a Tabela 27. No entanto, devido ao pequeno tamanho das moléculas da ATZ e da SMZ, pode-se considerar que a distribuição de volume específico em função do tamanho do poro não seja condição limitante para adsorção destes compostos, a exemplo do que ocorre com moléculas orgânicas de maior tamanho, que requerem a existência de mesoporos para serem adsorvidas, como observou Francisco (2016).

Tabela 27 – Caracterização complementar do CAP5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAP5
Área de superfície específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Microporo	609,9 (70%)
	Mesoporo	267,8 (30%)
	Total	874,7
Volume específico em função do tamanho do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Microporo primário	0,109 (20%)
	Microporo secundário	0,141 (26%)
	Mesoporo	0,297 (54%)
	Total	0,547

Fonte: Francisco (2016)

5.3.2 Experimento C2 – Seleção do CAG a ser aplicado

O Experimento C2 foi realizado com o objetivo de selecionar o CAG a ser utilizado nos experimentos de tratabilidade. A água de estudo preparada com água ultrapura e adição de padrões analíticos resultou nas concentrações de 69 e 38,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ e a SMZ, respectivamente (para concentrações previstas de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Na Tabela 28 e na Tabela 29 estão apresentados os resultados de concentração residual de ATZ e SMZ após o processo de filtração/adsorção, obtidos para cada CAG ao longo do tempo.

Tabela 28 – Concentração residual de ATZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2

Tempo (hora)	Concentração residual de ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	0	0,25	0,5	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	69	ND	ND	0,7 (<LQ)	ND	ND	0,1 (<LD)	ND	ND	0,1 (<LD)
CAG 2	69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 3	69	0,5 (<LQ)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 4	69	0,1 (<LD)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 5	69	0,1 (<LD)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND
CAG 6	69	ND	ND	0,2 (<LD)	ND	ND	0,7 (<LQ)	ND	ND	ND
CAG 7^(*)	69	0,3 (<LD)	0,1 (<LD)	ND	0,1 (<LD)	ND	ND	ND	ND	ND

OBS: ^(*)CAG importado; ND = valores não quantificáveis pela curva de calibração (áreas inferiores ao primeiro ponto da curva); LD = 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; LQ = 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 29 – Concentração residual de SMZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2

Tempo (hora)	Concentração residual de SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	0	0,25	0,5	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	38,5	ND	0,1 (<LQ)	0,1 (<LQ)	ND	0,1 (<LQ)	ND	ND	ND	0,1 (<LQ)
CAG 2	38,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 3	38,5	0,1 (<LQ)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 4	38,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAG 5	38,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND
CAG 6	38,5	ND	ND	ND	ND	ND	0,4	ND	ND	ND
CAG 7^(*)	38,5	0,1 (<LQ)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

OBS: ^(*)CAG importado; ND = valores não quantificáveis pela curva de calibração (áreas inferiores ao primeiro ponto da curva) ou amostra sem pico cromatográfico; LD = $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; LQ = $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$

Analisando os resultados, nota-se que todos os CAGs avaliados apresentaram desempenho muito satisfatório e foram similares entre si para a maioria das coletas realizadas, resultando em concentrações residuais de ATZ e SMZ inferiores aos limites de detecção do método.

Por esse motivo, a seleção do CAG foi realizada considerando as menores áreas dos cromatogramas das amostras após a primeira hora de experimento, uma vez que, pelos dados obtidos, concluiu-se que durante a primeira hora, embora os carvões tenham sido muito eficientes, o processo de adsorção ainda estava em fase de estabilização.

As áreas residuais de ATZ e de SMZ ao longo das 24 horas de experimento de adsorção para os CAGs estudados podem ser observadas na Tabela 30 e na Tabela 31, bem como na Figura 27 e na Figura 28.

Tabela 30 – Área residual de ATZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2

Tempo (h)	0	0,25	0,5	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	191.915	282	426	2208	364	426	615	560	624	778
CAG 2	191.915	548	345	312	330	244	290	332	335	353
CAG 3	191.915	1293	200	313	397	323	421	402	355	500
CAG 4	191.915	632	233	351	301	382	400	333	289	358
CAG 5	191.915	665	393	244	353	406	338	304	-	271
CAG 6	191.915	439	474	805	294	336	2226	334	345	305
CAG 7^(*)	191.915	1042	681	401	612	484	498	562	545	554

^(*)CAG importado

Tabela 31 – Área residual de SMZ após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2

Tempo (h)	0	0,25	0,5	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	71.132	38	235	258	55	139	90	125	88	173
CAG 2	71.132	74	84	ND	ND	14	25	6	51	ND
CAG 3	71.132	152	ND	26	ND	ND	ND	32	36	21
CAG 4	71.132	64	8	ND	ND	ND	18	ND	ND	ND
CAG 5	71.132	87	22	39	ND	ND	27	ND	-	ND
CAG 6	71.132	53	40	113	16	28	841	ND	22	26
CAG 7^(*)	71.132	222	121	ND	68	62	90	65	72	67

^(*)CAG importado; ND = amostra sem pico cromatográfico

Para a ATZ, o CAG5 apresentou a menor área após 24 horas de experimento, seguido dos CAGs 6, 2 e 4, e se destacou também por possuir a menor área residual após 1 e 12 horas, apesar desses valores estarem abaixo do LQ. Já para a SMZ, os CAGs 2, 4 e 5 permitiram que o composto fosse removido por completo após 24 horas, de forma que as análises cromatográficas não geraram picos na maior parte das amostras.

Figura 27 – Área residual de ATZ após adsorção, com tempo de contato de 20 min, em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2

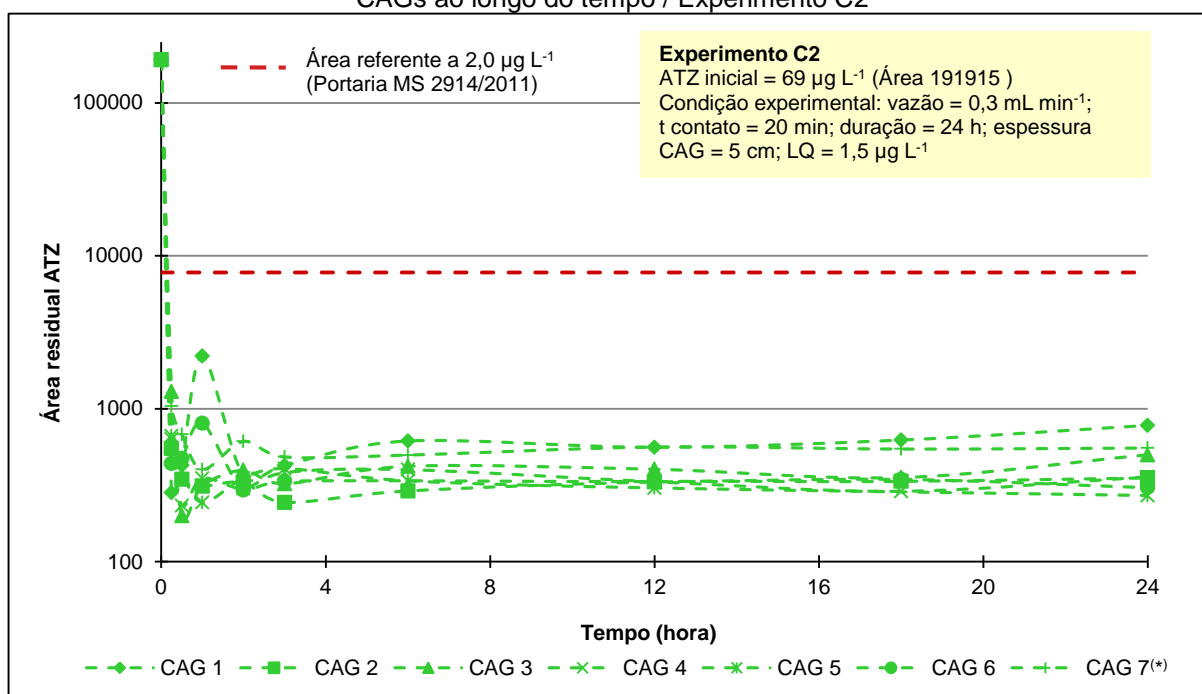
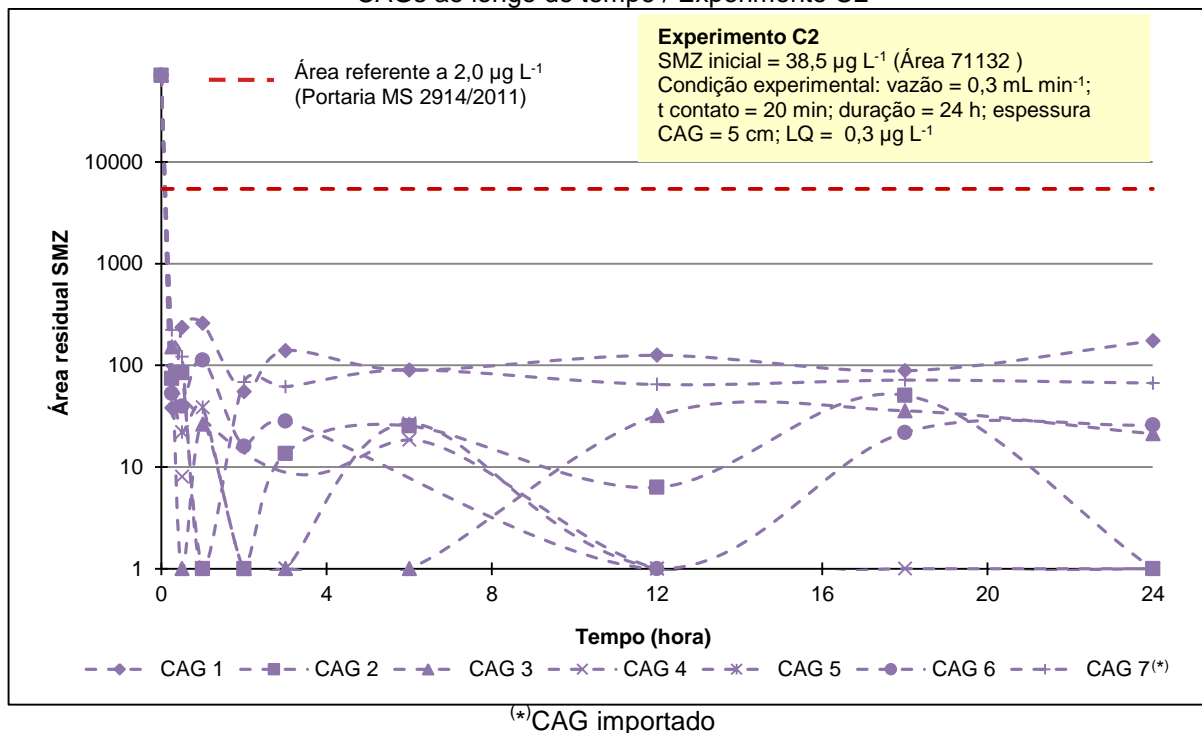


Figura 28 – Área residual de SMZ após adsorção, com tempo de contato de 20 min, em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento C2



Além de ter sido muito eficiente para a remoção dos compostos de interesse, o CAG5 possui NI mais elevado do que os CAGs 2 e 4 (eficientes tanto para a ATZ, quanto para a SMZ), resultando em NI de 976; 910; e 850 mg g⁻¹, respectivamente. Conforme já observado, o NI está associado ao número de microporos e está diretamente relacionado à capacidade de adsorção de pequenas moléculas, como as dos agrotóxicos estudados. Sendo assim, selecionou-se o CAG5 para ambos os compostos.

O CAG que possui maior NI dentre os testados é o CAG7^(*), que é importado e não apresentou as menores áreas residuais para os cromatogramas das amostras. A sua caracterização complementar, realizada por Francisco (2016), revelou que ele possui menor área de superfície BET de microporos (79%) e menor volume específico em função dos microporos (64% de microporos) quando comparado ao CAG5.

A caracterização complementar do CAG5 é apresentada na Tabela 32 e resultou em área de superfície específica de BET de 818,2 m² g⁻¹, com 88% de microporos e volume específico em função do tamanho do poro de 0,429 cm³ g⁻¹, com 75% de microporos.

Tabela 32 – Caracterização complementar do CAG5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros	CAG5
Área de superfície específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Microporo 717,1 (88%)
	Mesoporo 101,1 (12%)
	Total 818,2
Volume específico em função do tamanho do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Microporo primário 0,035 (8%)
	Microporo secundário 0,288 (67%)
	Mesoporo 0,106 (25%)
	Total 0,429

Fonte: Francisco (2016)

No entanto, é importante observar que o desempenho dos CAGs avaliados em relação à capacidade de adsorção de ATZ e SMZ não dependeu exclusivamente do NI e tampouco da quantidade de microporos, visto que todos os carvões foram capazes de adsorver quantidades substanciais dos compostos e reduzir as concentrações dos mesmos, chegando a concentrações residuais nulas ou muito próximas de zero.

5.3.3 Experimentos C3 e C3 complementar – Definição das melhores condições de aplicação para o CAP selecionado

A fim de determinar as condições de maior eficiência de adsorção para o CAP5, selecionado no Experimento C1, foi realizado o Experimento C3, com duas águas de estudo, ambas preparadas com água ultrapura, sendo uma com adição de ATZ e outra com adição de SMZ. Devido às dificuldades de preparo de água de estudo quando as massas requeridas dos padrões analíticos eram muito reduzidas, as águas de estudo deste experimento resultaram nas concentrações de ATZ e de SMZ de 104 e 42,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (para concentrações previstas de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Portanto, a concentração de ATZ diferiu significativamente do planejado.

A condição de maior eficiência foi selecionada considerando o limite de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011. A Figura 29 e a Figura 30 apresentam os resultados obtidos.

Figura 29 – Concentração residual e porcentagem de remoção de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento C3

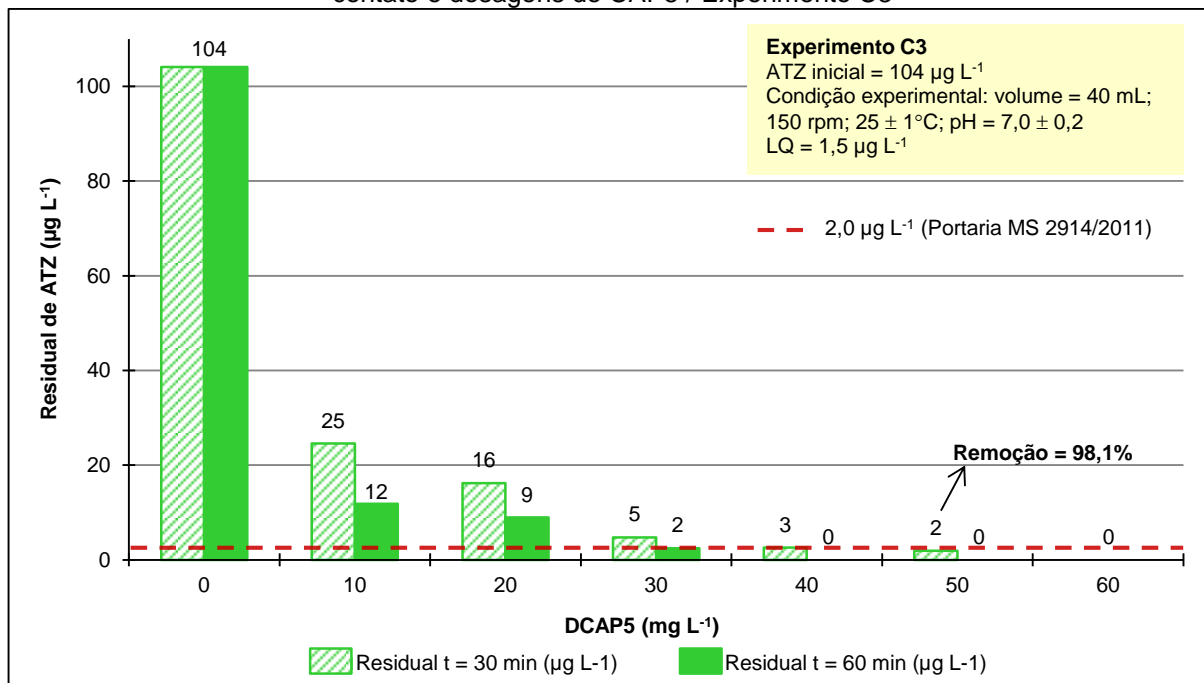
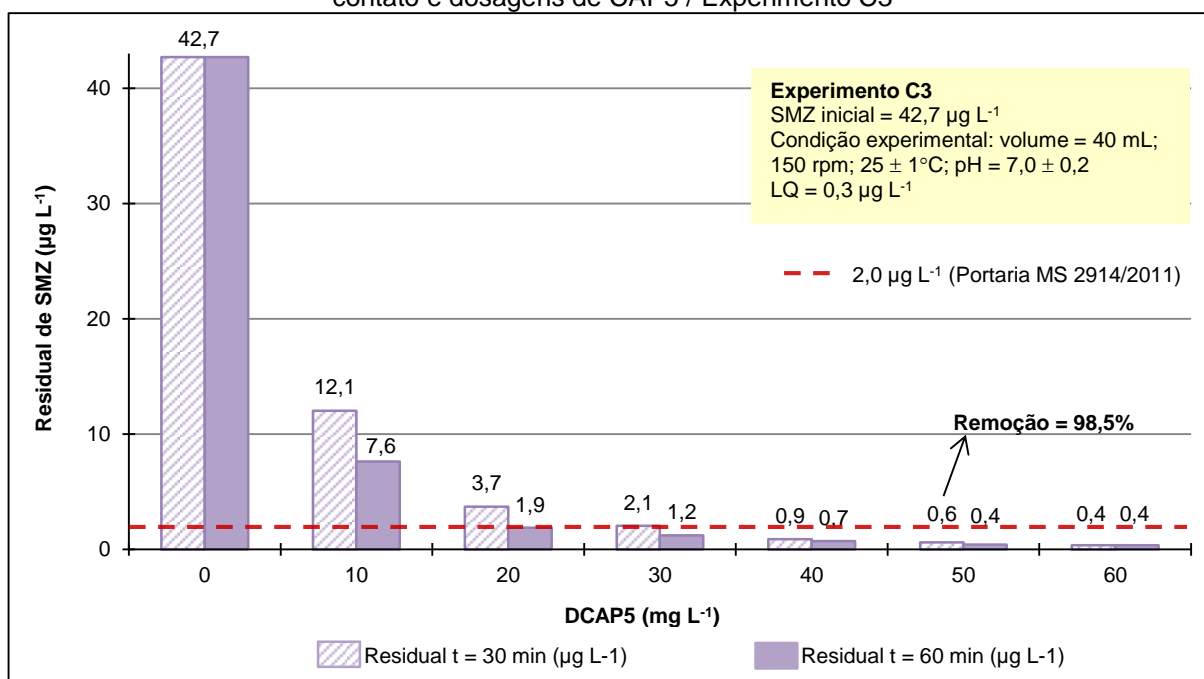


Figura 30 – Concentração residual e porcentagem de remoção de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento C3



Para a ATZ, no tempo de contato de 60 minutos, as dosagens de 40, 50 e 60 mg L⁻¹ permitiram a obtenção de concentrações residuais inferiores ao LQ e, portanto, consideradas nulas, resultando em 100% de remoção do composto. Para o

tempo de contato de 30 minutos, foi necessária dosagem de CAP5 de, no mínimo, 50 mg L⁻¹ para obtenção de valor residual de ATZ de 2,0 µg L⁻¹.

No caso da SMZ, no tempo de contato de 60 minutos, as dosagens de 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹ permitiram a obtenção de valor residual inferior a 2,0 µg L⁻¹. Nos primeiros 30 minutos de tempo de contato, foi necessária dosagem de CAP5 de, no mínimo, 40 mg L⁻¹ para reduzir a concentração de SMZ a valor inferior a 2,0 µg L⁻¹ (0,9 µg L⁻¹).

Considerando o menor tempo de contato a ser utilizado, de 30 minutos (com aplicação da suspensão de CAP5 60 segundos após o início da coagulação), foi selecionada a dosagem de CAP5 de 50 mg L⁻¹, visando garantir que ambos os compostos fossem eficientemente removidos, tendo resultado em concentrações residuais de 2 µg L⁻¹ e 0,6 µg L⁻¹ para ATZ e SMZ, respectivamente.

Posteriormente, também foi realizado o Experimento C3 complementar, com a água de estudo utilizada nos experimentos de tratabilidade, preparada por meio da adição de padrões analíticos de ATZ e SMZ na água do rio Tibagi. As concentrações de ATZ e SMZ resultaram em 55,8 µg L⁻¹ e 60,9 µg L⁻¹, respectivamente (para concentrações previstas de 50,0 µg L⁻¹). Os resultados obtidos após 30 minutos de tempo de contato, para as cinco dosagens de CAP5 testadas, seguem apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 – Concentração inicial e residual de ATZ e SMZ após 30 minutos de tempo de contato, para diferentes dosagens de CAP5 aplicadas em água do rio Tibagi fortificada / Experimento C3 complementar

Amostras	Concentração residual (µg L ⁻¹)	
	ATZ	SMZ
Água de estudo (água do rio Tibagi fortificada)	55,8	60,9
Após aplicação de 50 mg L ⁻¹ de CAP5	0,7	0,7
Após aplicação de 100 mg L ⁻¹ de CAP5	0,0	0,0
Após aplicação de 150 mg L ⁻¹ de CAP5	0,0	0,0
Após aplicação de 200 mg L ⁻¹ de CAP5	0,0	0,0
Após aplicação de 250 mg L ⁻¹ de CAP5	0,0	0,0

Constatou-se que, nas condições experimentais avaliadas, a dosagem de CAP5 de 50 mg L⁻¹ permitiu que fossem obtidos valores residuais de ATZ e SMZ inferiores a 2,0 µg L⁻¹, comprovando que não houve prejuízos expressivos devido à competição pelos sítios de adsorção por parte das substâncias presentes na água do rio Tibagi. Portanto, foi confirmado que a dosagem de CAP5 de 50 mg L⁻¹ seria a mais adequada para os experimentos de tratabilidade, dentre as dosagens testadas.

5.4 FASE EXPERIMENTAL D – CARACTERIZAÇÃO E DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO TIBAGI

5.4.1 Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Para realizar os experimentos de tratabilidade, a água bruta do rio Tibagi foi, inicialmente, caracterizada em relação aos parâmetros apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Parâmetro	Valor
pH	7,43
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	15,0
Temperatura (°C)	21,03
Turbidez (uT)	21,67
Cor aparente (uH)	149
Cor verdadeira (uH)	43
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	48,64
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	15,60
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	1,50
Nitrogênio total (mg N L ⁻¹)	1,30
Absorbância 254 nm (UA)	0,22
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	25,63
Alumínio (mg Al L ⁻¹)	0,05
Atrazina (µg L ⁻¹)	ND
Simazina (µg L ⁻¹)	ND

ND = não detectado.

Pode-se perceber que a água coletada apresentou quantidade considerável de materiais suspensos e dissolvidos, devido aos valores de turbidez (21,67 uT) e de cor aparente (149 uH) e verdadeira (43 uH) mensurados. Não foi observada a presença de ATZ e SMZ em concentrações detectáveis pelo método do UPLC-MS/MS na água bruta coletada.

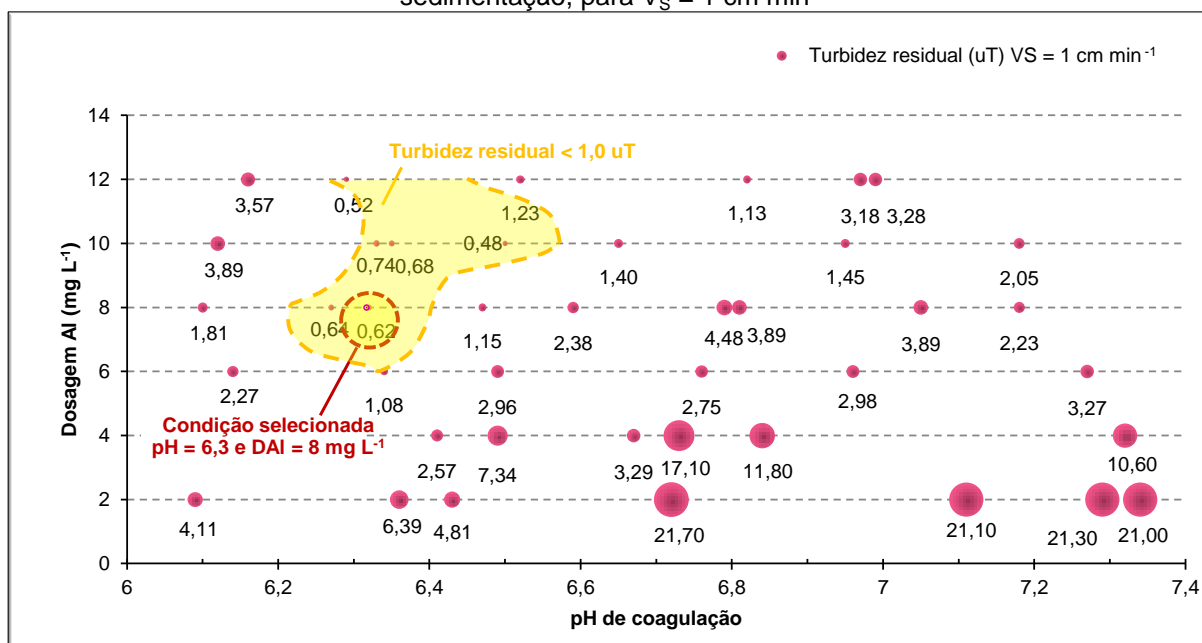
5.4.2 Diagramas de coagulação da água bruta do rio Tibagi

Os diagramas de coagulação foram elaborados a partir dos valores de pH de coagulação, dosagem de alumínio, turbidez e cor aparente residuais obtidos para a velocidade de sedimentação de 1,0 cm min⁻¹ (7 min), após a realização de ensaios em equipamento Jarteste, por coagulação, floculação e sedimentação – CFS. Foi

elaborado apenas um diagrama para cada parâmetro de desempenho, pois os valores residuais em ambas as velocidades de sedimentação avaliadas (2,0 e 1,0 cm min^{-1}) foram muito similares.

A Figura 31 apresenta o diagrama de coagulação para o parâmetro turbidez do sobrenadante.

Figura 31 – Turbidez residual do sobrenadante após os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, para $V_S = 1 \text{ cm min}^{-1}$

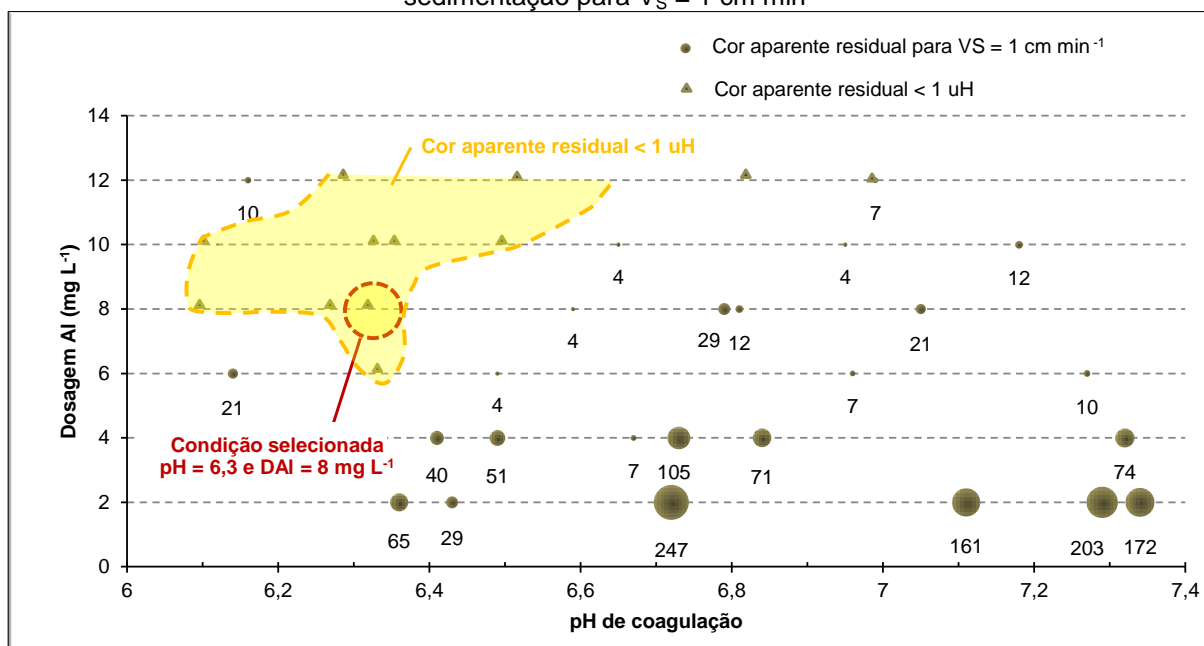


Analisando os valores de turbidez residual, pode-se verificar que a região onde se obteve maior remoção de turbidez, com valores inferiores a 1,0 uT, foi a que apresentou dosagens de Al entre 6 e 12 mg L^{-1} , em uma faixa de pH entre 6,2 e cerca de 6,6.

A dosagem de Al de 8 mg L^{-1} para o pH = 6,3 foi o ponto considerado como ótimo, visto que proporcionou valor de turbidez residual de 0,62 uT. Os resultados de turbidez residual obtidos não justificaram a adoção de dosagens de Al superiores a 8 mg L^{-1} , uma vez que para dosagem de 12 mg L^{-1} de Al, por exemplo, a turbidez remanescente foi de 0,52 uT, muito próxima à turbidez obtida para a dosagem de 8 mg L^{-1} de Al, de 0,62 uT.

A Figura 32 apresenta o diagrama de coagulação para o parâmetro cor aparente.

Figura 32 – Cor aparente residual do sobrenadante após os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_S = 1 \text{ cm min}^{-1}$



Observa-se que a faixa de pH para a qual os valores de cor aparente remanescente são inferiores a 1 uH foi ampla. No entanto, o ponto de coagulação considerando Dose de Alumínio - DAI = 8 mg L^{-1} e $\text{pH} = 6,3$ continuou sendo o mais eficiente, pois otimiza o uso de coagulante e atinge valores remanescentes satisfatórios, tanto para a turbidez, quanto para a cor aparente.

Essa condição de coagulação também foi a que apresentou visualmente os melhores resultados, com formação de flocos maiores e clarificação da água, conforme ilustra a Figura 33.

Figura 33 – Água do rio Tibagi bruta e após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação – CFS utilizando DAI = 8 mg L^{-1} e $\text{pH} = 6,3$



Westerhoff et al. (2005) realizaram experimentos em Jarreste para a remoção de atrazina (47 ng L^{-1}) e DDT (70 ng L^{-1}) em águas superficiais, utilizando sulfato de alumínio como coagulante, e adotaram a seguinte condição ótima de coagulação: dosagem de Al de $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,8$. Esses valores não são similares aos obtidos neste trabalho, no entanto, é importante considerar a particularidade de cada água, visto que dependendo do rio e das condições sazonais, as características da água bruta podem variar e requererem condições de coagulação diferenciadas.

A definição da dosagem de alumínio também levou em consideração a concentração residual de alumínio na água após o tratamento, pois, de acordo com a Portaria MS 2.914/2011, o valor máximo permitido de alumínio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. É importante que se monitore o alumínio residual em águas tratadas, já que ele é considerado um composto neurotóxico, associado à encefalopatias graves. Estudos apontam relação entre a ingestão de alumínio e a incidência de Alzheimer (FREITAS et al., 2001).

A condição de coagulação selecionada para os experimentos de tratabilidade foi: $\text{DAI} = 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,3$. Para tal, foram adicionados 8 mL de solução de PAC com concentração de 2000 mg L^{-1} e 9 mL de solução de hidróxido de sódio com concentração de 2000 mg L^{-1} em cada jarro de 2 L.

5.5 FASE EXPERIMENTAL E – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO SEM E COM ADSORÇÃO EM CAP E CAG

A fim de se avaliar a possibilidade de adsorção dos agrotóxicos de interesse no material que compõe o jarro do Jarreste, foi realizado um teste utilizando uma amostra de água ultrapura que resultou na concentração de $124,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ. Essa amostra foi mantida em um jarro durante cerca de duas horas, sob agitação de 20 s^{-1} , considerando o tempo de contato das amostras dos demais experimentos. Em seguida, foi coletada alíquota de dentro do jarro e a concentração mensurada foi de $125,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, comprovando que não houve adsorção do composto na parede de acrílico. Após essa confirmação, foram realizados os experimentos de tratabilidade.

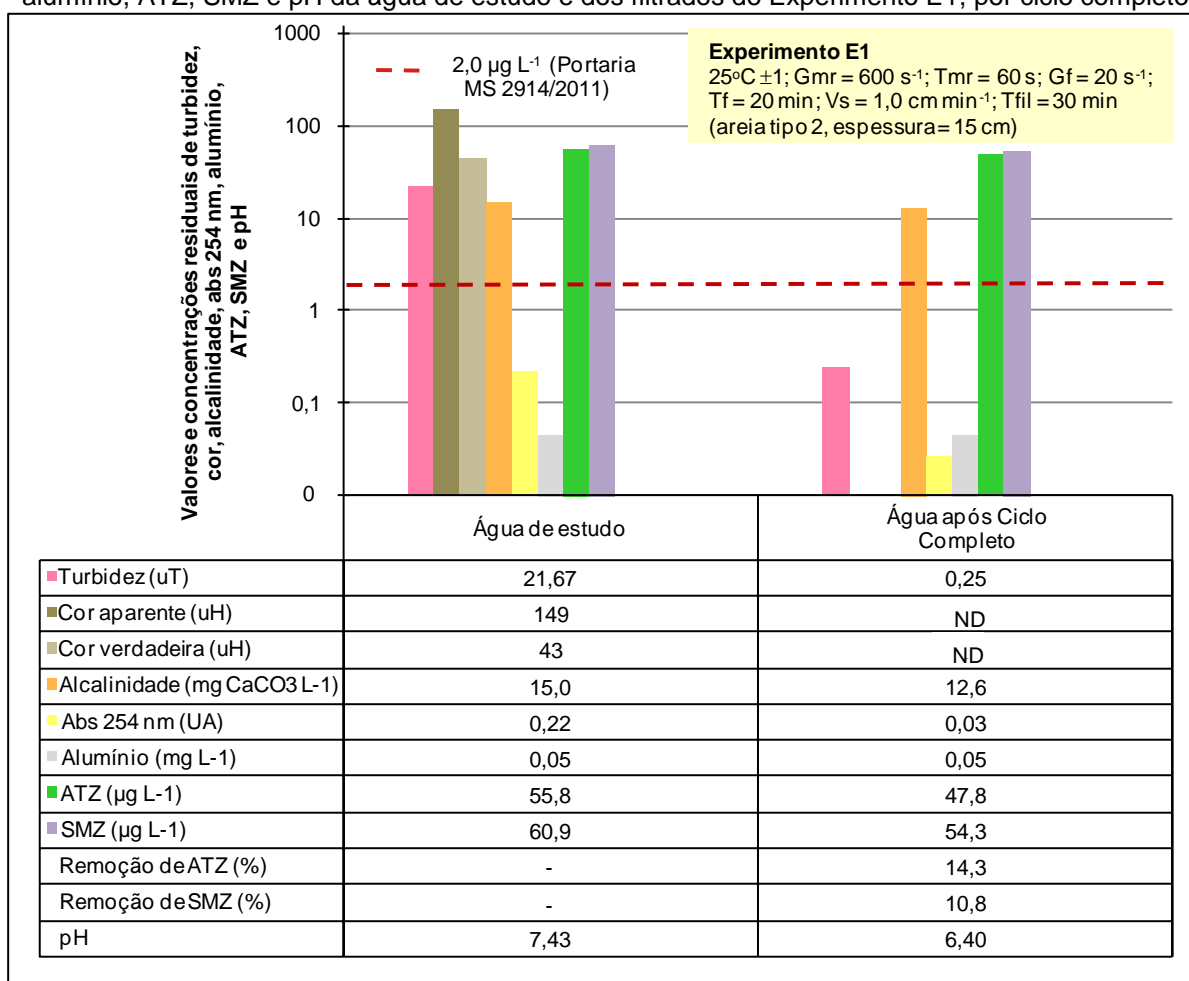
Os experimentos E1, E2 e E3 foram realizados com água de estudo preparada a partir da adição de padrões analíticos de ATZ e SMZ na água bruta do rio Tibagi, resultando nas concentrações de $55,8$ e $60,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (para concentrações previstas de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

5.5.1 Experimento E1 – Ciclo completo

Para a simulação do tratamento por ciclo completo, primeiramente foi confirmada a condição de coagulação a ser aplicada, empregando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. Foi constatado que a adição dos agrotóxicos não interferiu nas condições de coagulação determinadas ($\text{DAI} = 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,3$). No entanto, foi necessário volume de solução de hidróxido de sódio levemente superior ao previamente estabelecido para atingir o pH de coagulação adequado, de maneira que foram adicionadas: 8 mL de solução de PAC com concentração de 2000 mg L^{-1} e 9,5 mL de solução de hidróxido de sódio com concentração de 2000 mg L^{-1} em cada jarro de 2 L.

Em seguida, foi realizado o experimento de ciclo completo. Os resultados são apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e dos filtrados do Experimento E1, por ciclo completo



ND = Não Detectável.

Para avaliar a eficiência deste tratamento, foram caracterizadas amostras do filtrado em areia – FLA em relação aos parâmetros turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, concentração residual de ATZ, concentração residual de SMZ e pH.

Verificou-se que houve elevada redução nos valores de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e absorvância 254 nm. Após a filtração, as porcentagens de remoção obtidas foram: 98,9%, 100%, 100% e 87,6%, com valores remanescentes de 0,25 uT e 0,03 UA para os parâmetros turbidez e absorvância 254 nm, respectivamente, e com valores residuais de cor aparente e cor verdadeira inferiores ao limite de detecção do método, que é 1 uH. Sendo assim, o tratamento foi eficiente para a redução de sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e matéria orgânica natural na água de estudo.

De acordo com a Portaria MS 2.914/2011, Anexo II, o valor máximo permitido para turbidez após o tratamento de água em filtração rápida, é de 0,5 uT, em 95% das amostras analisadas. Portanto, nas condições de estudo adotadas, a água tratada produzida atendeu aos limites de potabilidade para o parâmetro turbidez.

Com relação à cor aparente, o valor máximo estipulado pela Portaria MS 2.914/2011 é de 15 uH, sendo assim, a água tratada está de acordo com esse padrão organoléptico de potabilidade. A Portaria MS 2.914/2011 recomenda que o pH seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5, valor também atingido neste estudo. Além disso, o valor máximo permitido para o parâmetro alumínio é de 0,2 mg L⁻¹, limite atendido no tratamento por ciclo completo, visto que a concentração residual de alumínio se manteve igual à da água bruta (0,05 mg L⁻¹).

As concentrações residuais de ATZ e SMZ após o tratamento por ciclo completo resultaram em 47,8 e 54,3 µg L⁻¹, respectivamente, valores acima do limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011, de 2,0 µg L⁻¹, e que correspondem às seguintes porcentagens de remoção: 14,3% e 10,8%. Esses resultados evidenciaram a reduzida eficiência dessa técnica para remoção de agrotóxicos. Logo, há a necessidade de realizar a associação de técnicas complementares ao tratamento por ciclo completo, conforme relatado por Leal (2013), Paschoalato et al. (2009) e Guerra (2014).

Miltner et al. (1989) estudaram a remoção de ATZ e SMZ em águas de rio utilizando técnicas convencionais de tratamento de água. As condições utilizadas foram: concentração inicial de ATZ = 7,21 µg L⁻¹, concentração inicial de SMZ = 0,59

$\mu\text{g L}^{-1}$, alumínio como coagulante ($15\text{-}30 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$) e $\text{pH} = 7,5 - 8,3$. Os resultados indicaram eficiências de remoção de 14% para a ATZ e 10% para a SMZ. Percebe-se que esses valores são similares aos alcançados neste estudo, embora as concentrações iniciais dos contaminantes sejam bastante diferentes.

Westerhoff et al. (2005) avaliaram a remoção de ATZ (concentração inicial = 47 ng L^{-1}) por tratamento convencional, utilizando sulfato de alumínio como coagulante, em $\text{pH} = 6,8$ e concluíram que essa técnica não foi capaz de remover o composto estudado. Os estudos de Jiang e Adams (2006) também revelaram que técnicas tradicionais de tratamento de água são ineficientes para a remoção de ATZ e SMZ. Os autores utilizaram água de estudo com concentração inicial de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os compostos, sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes, e obtiveram 0% de remoção.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho para o tratamento por ciclo completo, ficou evidente que essa técnica é pouco efetiva para a remoção de ATZ e SMZ. Portanto, para atender a Portaria MS 2.914/2011 e garantir a qualidade da água tratada, é preciso associar esse tratamento a processos específicos e eficientes para a remoção dos mesmos.

5.5.2 Experimento E2 – Ciclo completo associado à adsorção em CAP selecionado

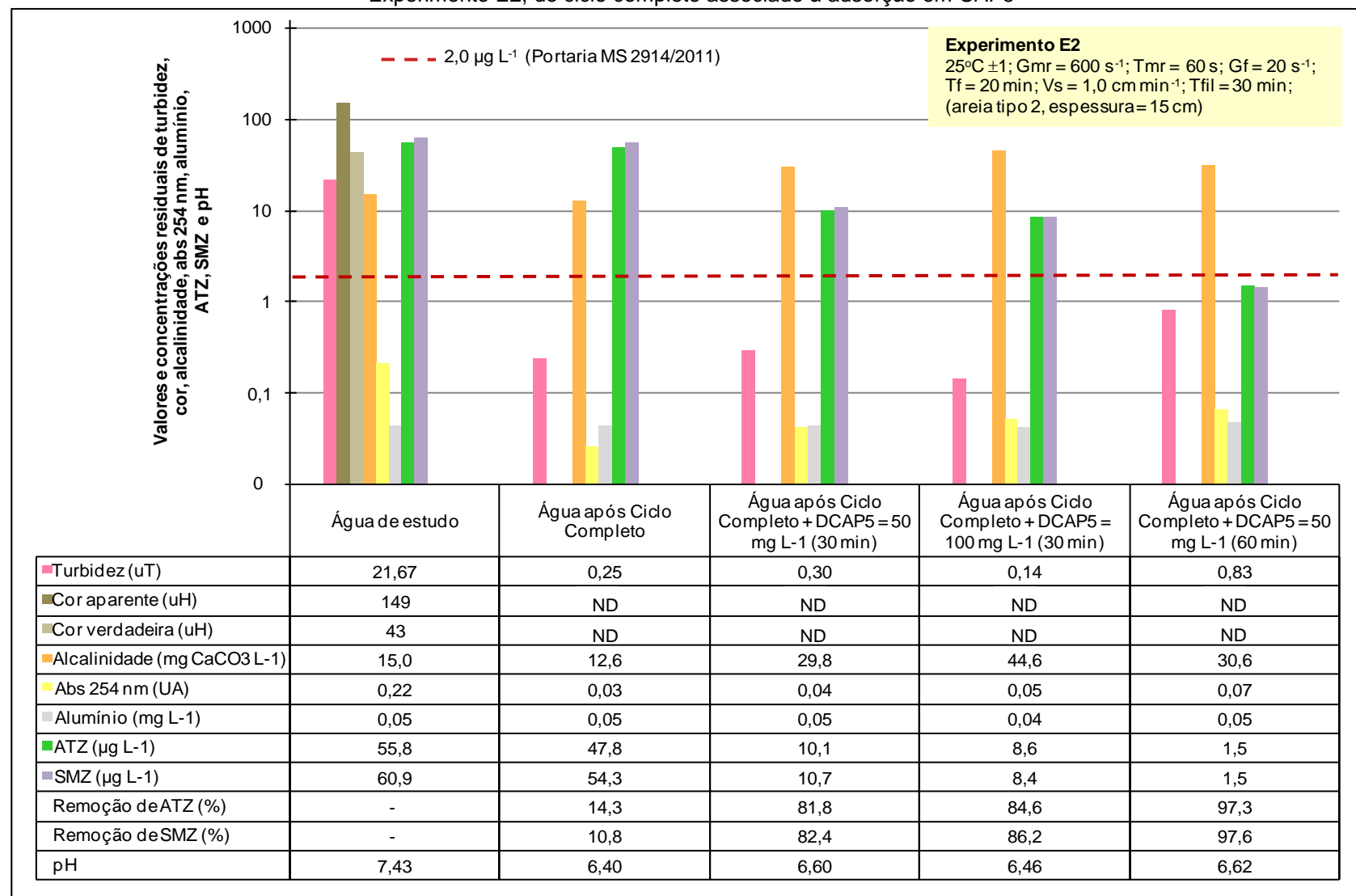
O Experimento E2 foi realizado simulando o tratamento de água por ciclo completo com adsorção em CAP5 selecionado. Primeiramente, foi investigada a dosagem de 50 mg L^{-1} de CAP5, com tempo de contato de 30 minutos (suspensão aplicada 60 segundos após o início da coagulação), conforme ilustrado na Figura 35, condição definida no Experimento C3, de definição das melhores condições de aplicação do CAP selecionado.

Figura 35 – Experimento E2: Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP5



Para avaliar a eficiência do tratamento, foram caracterizadas amostras do filtrado em areia em relação aos parâmetros de desempenho: turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, concentração residual de ATZ, concentração residual de SMZ e pH. Os resultados são apresentados na Figura 36.

Figura 36 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e dos filtrados do Experimento E2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP5



ND = Não Detectável.

No tratamento por ciclo completo associado à adsorção utilizando 50 mg L^{-1} de CAP5, verificou-se elevada redução nos valores de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e absorvância 254 nm, com valores remanescentes similares aos obtidos para o tratamento por ciclo completo isoladamente. Sendo assim, essa condição de tratamento também foi eficiente para a redução de sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e matéria orgânica natural na água de estudo.

Observa-se que a alcalinidade da água tratada aumentou praticamente 100% em relação à água de estudo, provavelmente devido à adição do CAP. Nas condições de estudo adotadas, a água tratada produzida atendeu ao padrão de potabilidade da Portaria MS 2.914/2011 para os parâmetros turbidez, cor aparente, alumínio residual e pH, apresentando valores satisfatórios.

No entanto, as concentrações residuais de ATZ e SMZ após o tratamento por ciclo completo associado à aplicação de 50 mg L^{-1} de CAP5, com tempo de contato de 30 minutos, resultaram em 10,1 e $10,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, valores que correspondem às porcentagens de remoção de 81,8% e 82,4%. Embora essas porcentagens de remoção sejam razoáveis, as concentrações residuais resultaram superiores a $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, que é o valor máximo permitido pela Portaria MS 2.914/2011.

Como a dosagem de CAP5 de 50 mg L^{-1} não foi suficiente para o atendimento ao padrão de potabilidade no tempo de contato de 30 minutos, embora essa dosagem tenha se mostrado adequada durante a realização do Experimento C3, optou-se por utilizar a dosagem de CAP5 de 100 mg L^{-1} , com o mesmo tempo de contato, visando constatar se esta seria suficiente para a obtenção de concentrações residuais de ATZ e SMZ inferiores a $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Os resultados da aplicação de DCAP5 = 100 mg L^{-1} , com um tempo de contato de 30 minutos, também estão apresentados na Figura 36. Verificou-se que houve elevada redução de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e absorvância 254 nm, com valores remanescentes similares aos obtidos para o tratamento por ciclo completo isoladamente. A alcalinidade da água tratada aumentou significativamente em relação à água de estudo, provavelmente devido à adição do CAP.

Nas condições de estudo adotadas, a água tratada produzida atendeu ao padrão de potabilidade da Portaria MS 2.914/2011 para os parâmetros turbidez, cor aparente, alumínio residual e pH, apresentando valores satisfatórios.

Porém, assim como na condição testada anteriormente, a dosagem de CAP5 de 100 mg L^{-1} e o tempo de contato de 30 minutos não foram suficientes para o atendimento da Portaria MS 2.914/2011 em relação aos agrotóxicos ATZ e SMZ. As concentrações residuais resultaram em $8,6$ e $8,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, valores que correspondem às porcentagens de remoção de $84,6\%$ e $86,2\%$.

Estes resultados sugerem que houve grande interferência do coagulante no processo de adsorção do CAP5, visto que a aplicação do dobro da dosagem inicialmente definida não foi suficiente para redução significativa das concentrações residuais de ATZ e SMZ.

Com intuito de propor uma solução para esta questão, foi testada a dosagem de 50 mg L^{-1} de CAP5 com tempo de contato de 60 minutos, simulando, desta vez, a aplicação na captação de água bruta. Assim, a suspensão de CAP5 foi adicionada 30 minutos antes da coagulação, e mantida sob agitação de 20 s^{-1} . Os resultados podem ser visualizados na Figura 36.

Assim como nas condições testadas anteriormente, foi constatada grande redução nos valores de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e absorvância 254 nm , e aumento no valor de alcalinidade em relação à água de estudo. Nessa condição, a água tratada produzida atendeu ao padrão de potabilidade da Portaria MS 2.914/2011 para os parâmetros cor aparente, alumínio residual e pH, no entanto, o parâmetro turbidez ultrapassou o valor residual máximo permitido, que é de $0,5 \text{ uT}$ (em pelo menos 95% das amostras).

Por outro lado, as concentrações residuais de ATZ e SMZ após o tratamento por ciclo completo associado à aplicação de 50 mg L^{-1} de CAP5, com tempo de contato de 60 minutos, resultaram em $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os compostos, valores que correspondem às porcentagens de remoção de $97,3\%$ e $97,6\%$, respectivamente. Ou seja, a aplicação de CAP 30 minutos antes da coagulação aumentou consideravelmente a eficiência do tratamento proposto e promoveu a adsorção dos agrotóxicos de interesse de maneira satisfatória, atingindo concentração residual inferior a $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e, portanto, atendendo a Portaria MS 2.914/2011.

Os resultados obtidos para as diferentes condições de aplicação do CAP5 permitiram concluir que o coagulante interferiu no processo de adsorção do carvão, prejudicando substancialmente sua eficiência. Essa interferência pode ter ocorrido devido a possíveis ligações de elementos constituintes do coagulante nos sítios

adsortivos do carvão, reduzindo a quantidade de sítios disponíveis para adsorção dos agrotóxicos. Além disso, a formação de flocos também pode ter prejudicado o contato entre o adsorvente (envolto no floco, conforme pode ser visualizado na Figura 35) e o adsorvato, reduzindo, assim, a eficiência de adsorção.

Sendo assim, para as condições do estudo, recomenda-se fortemente a consideração da aplicação de CAP na captação, uma vez que esta alternativa técnica mostrou-se vantajosa, por requerer menor dosagem de CAP e apresentar maior eficiência em relação à remoção dos agrotóxicos.

As eficiências de remoção obtidas neste estudo são coerentes, visto que, na literatura, quando o CAP é dosado na unidade de mistura rápida as porcentagens de remoção de agrotóxicos tendem a ser de apenas 50 a 85%, conforme descrito na Tabela 10 (GUERRA, 2014; ADAMS; WATSON, 1996). Observou-se que, em geral, para obtenção de elevadas porcentagens de remoção dos agrotóxicos (próximas a 100%, por exemplo), são necessárias dosagens elevadas de carvão ativado (PASCHOALATO et al., 2009; GUERRA, 2014; LEAL, 2013).

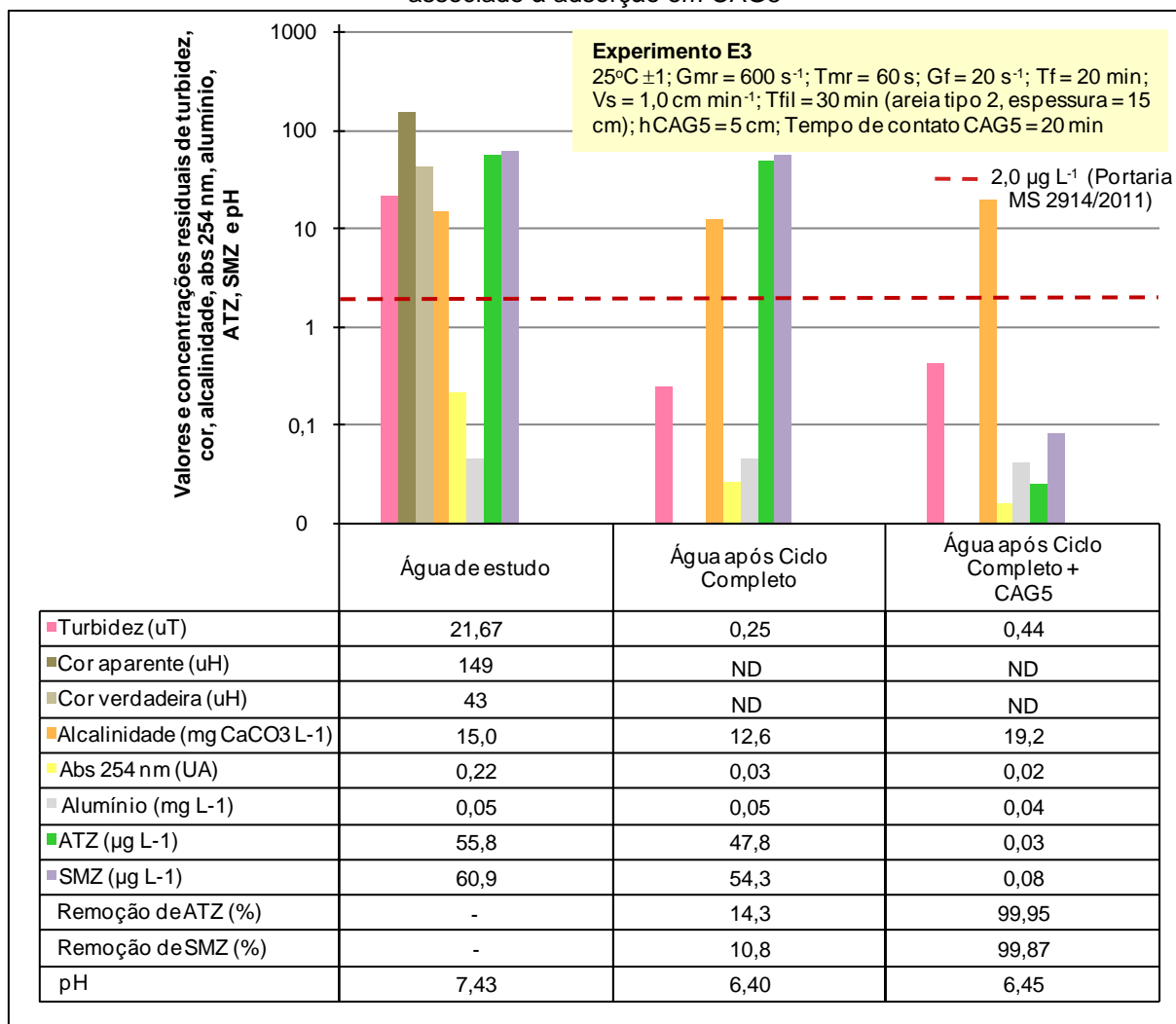
Guerra (2014) relata em seu estudo, o qual visou à remoção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de 2,4-D a partir do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP de casca de coco (aplicado junto à unidade de mistura rápida), eficiência de remoção de 53% para dosagem de CAP de 42 mg L^{-1} e de 71% para dosagem de CAP de 100 mg L^{-1} , atingindo concentrações residuais mínimas de cerca de $29 \mu\text{g L}^{-1}$.

Paschoalato et al. (2009) averiguaram a capacidade de remoção de diuron e hexazinona (em água de rio contendo $16,67 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,34 \text{ mg L}^{-1}$ de cada composto, respectivamente), por meio de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP de babaçu (aplicado imediatamente antes da coagulação), e obtiveram remoção superior a 98,8% para dosagem de CAP de 250 mg L^{-1} .

5.5.3 Experimento E3 – Ciclo completo associado à adsorção em CAG selecionado

Para a realização do Experimento E3, o efluente do tratamento por ciclo completo, filtrado em areia, foi utilizado no sistema de filtração em CAG5. Os resultados desse experimento estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 – Valor e concentração residual de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e do efluente do Experimento E3, de ciclo completo associado à adsorção em CAG5



ND = Não Detectável.

Para avaliar a eficiência do tratamento foram caracterizadas amostras em relação aos parâmetros de desempenho: turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, concentração residual de ATZ, concentração residual de SMZ e pH.

No tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG, os valores residuais para os parâmetros turbidez, cor aparente, cor verdadeira e absorvância 254 nm se mantiveram similares aos obtidos no tratamento por ciclo completo isoladamente. Após a filtração, as porcentagens de remoção obtidas foram: 98,0%, 100%, 100% e 92,4%, com valores remanescentes de 0,44 uT e 0,02 UA para os parâmetros turbidez e absorvância 254 nm, respectivamente, e com valores residuais de cor aparente e cor verdadeira inferiores ao limite de detecção do

método. Sendo assim, o tratamento foi eficiente para a redução de sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e matéria orgânica natural na água de estudo.

Nas condições de estudo adotadas, a água tratada produzida atendeu ao padrão de potabilidade da Portaria MS 2.914/2011 para os parâmetros turbidez, cor aparente, alumínio e pH, apresentando valores satisfatórios.

As concentrações residuais de ATZ e SMZ após o tratamento por ciclo completo e adsorção em CAG5 resultaram em 0,03 e 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, valores que correspondem às porcentagens de remoção de 99,95% e 99,87%. Essas concentrações estão abaixo do limite estipulado pela Portaria MS 2.914/2011, de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Coelho (2002) realizou tratamento de água contaminada com concentrações de 2 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ, em instalação piloto composta por filtro lento de areia com camada intermediária de CAG (altura de meio filtrante de 30 cm). Os resultados da autora indicaram eficiência de remoção de ATZ de até 99,9%.

Coelho e Di Bernardo (2012) avaliaram a capacidade de remoção de ATZ e seus metabólitos, em concentrações variando de 57 a 101 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando filtro lento de areia com camada intermediária de CAG de casca de coco, e obtiveram porcentagens de remoção de 91,7% até o 63º dia de operação e de 99,1% no 82º dia de operação.

Um estudo realizado por Rosa (2008), visando a remoção de diuron e hexazinona em água de rio contendo concentrações de 17,44 mg L^{-1} e 5,58 mg L^{-1} , respectivamente, por meio do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG de babaçu (leito filtrante com 15 cm de altura), indicou eficiência de remoção de 99,96% para o diuron e de 99,87% para a hexazinona.

Conforme exposto na Tabela 10, estudos realizados com CAPs apresentam, no geral, menores eficiências de remoção de agrotóxicos quando comparados aos estudos realizados com CAGs, comportamento que também foi observado neste trabalho. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), isso se deve ao fato do CAG possuir pequenos poros, com grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados na literatura e, como as concentrações residuais de ATZ e SMZ estão abaixo do limite da Portaria MS 2.914/2011, pode-se dizer que o processo de adsorção em CAG5 foi

eficiente para remoção dos compostos estudados, de forma que atendeu aos requisitos de potabilidade e permitiu a produção de água tratada de qualidade.

5.6 FASE EXPERIMENTAL F – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

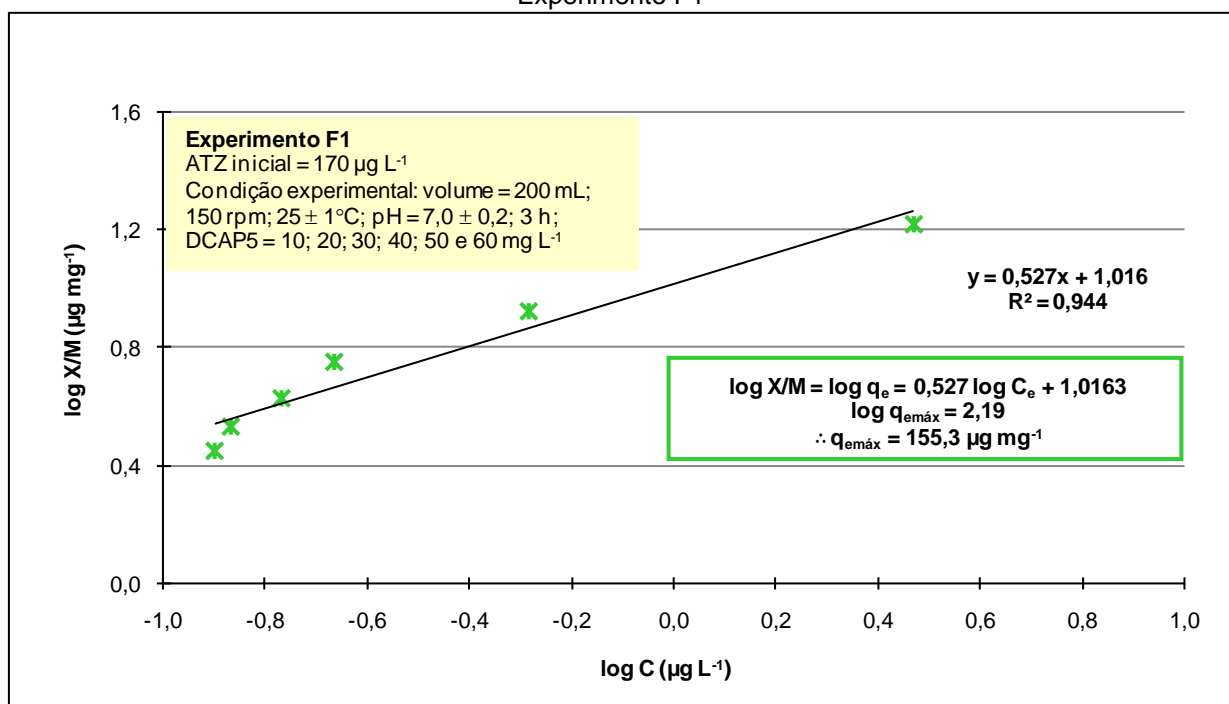
As isotermas de adsorção foram elaboradas conforme o modelo de Freundlich, a partir dos dados obtidos nos experimentos realizados com águas de estudo que resultaram nas concentrações de $170 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ (experimentos F1 e F2) e $154 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ (experimentos F3 e F4), para concentrações previstas de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

As isotermas foram determinadas para os carvões selecionados (CAP5 e CAG5), em relação às concentrações residuais dos compostos de interesse no tempo de equilíbrio, para cada uma das dosagens de carvão utilizadas.

5.6.1 Experimentos F1 e F3 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAP selecionado em relação à atrazina e simazina

A isoterma de adsorção de ATZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich pode ser visualizada na Figura 38.

Figura 38 – Isoterma de adsorção de ATZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F1



Após a elaboração da isoterma, foram calculados os valores de capacidade máxima de adsorção do CAP5 em relação à ATZ e os coeficientes de adsorção, conforme descrito na Tabela 35.

Tabela 35 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de ATZ para o CAP5 / Experimento F1

$K ((\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	n	R^2	$q_{\text{emáx}} (\mu\text{g mg}^{-1})$
10,383	0,527	1,898	0,944	155,3

Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), o parâmetro K relaciona-se com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e n depende das características de adsorção. Quanto menor o valor de $1/n$, mais forte será a ligação da adsorção. Mezzari (2002) e Coelho et al. (2012) relatam que valores de n no intervalo de 1 a 10 e valores de $1/n$ inferiores a 1 indicam que existem condições favoráveis ao processo de adsorção.

Analisando os parâmetros da isoterma de adsorção do CAP5 em relação à ATZ, foram obtidos valores de $n = 1,898$ e $1/n = 0,527$, com $K = 10,383K (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. A capacidade máxima de adsorção para a ATZ foi de $155,3 \mu\text{g mg}^{-1}$. A regressão resultou em coeficiente de determinação – R^2 de 0,944, indicando elevada associação entre os dados.

Adams e Watson (1996), utilizando água de estudo com $50 \mu\text{g L}^{-1}$, elaboraram isotermas de Freundlich para a ATZ empregando CAP betuminoso e obtiveram $90,5 \mu\text{g mg}^{-1}$ como capacidade máxima de adsorção, com $K = 467 (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$, $n = 2,27$ e $1/n = 0,44$. Tan et al. (2016) utilizaram água de estudo contendo de $0,5$ a 30 mg L^{-1} de ATZ e massa de CAP (produzido a partir de palha de milho) de $0,02 \text{ g}$ e, por meio da isoterma de adsorção de Freundlich, relataram capacidade máxima de adsorção de ATZ = $92 \mu\text{g mg}^{-1}$, $K = 27,22 (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$, $n = 2,08$ e $1/n = 0,48$.

Jiang e Adams (2006) realizaram experimentos de adsorção de ATZ, utilizando dois CAPs de fornecedores distintos (material de origem não mencionado), água de estudo com concentração de ATZ de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ e dosagens de CAP de 5 a 50 mg L^{-1} e ajustaram os dados ao modelo de Freundlich. Os autores obtiveram os seguintes coeficientes: $K = 13,518 (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ e $1/n = 0,491$, para o CAP WPH; $K = 10,654 (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ e $1/n = 0,221$, para CAP HDB.

Comparando os parâmetros obtidos neste estudo com os da literatura, observa-se que o coeficiente K difere substancialmente daquele alcançado por

Adams e Watson (1996), sendo mais próximo dos valores descritos por Tan et al. (2016) e Jiang e Adams (2006), no entanto, os valores de n , $1/n$ e $q_{em\acute{a}x}$ são coerentes e da mesma ordem de grandeza.

A isoterma de adsorção de SMZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich pode ser visualizada na Figura 39. Após a elaboração da isoterma, foram calculados os valores de capacidade máxima de adsorção do CAP5 em relação à SMZ e os coeficientes de adsorção, conforme descrito na Tabela 36.

Figura 39 – Isoterma de adsorção de SMZ para o CAP5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F3

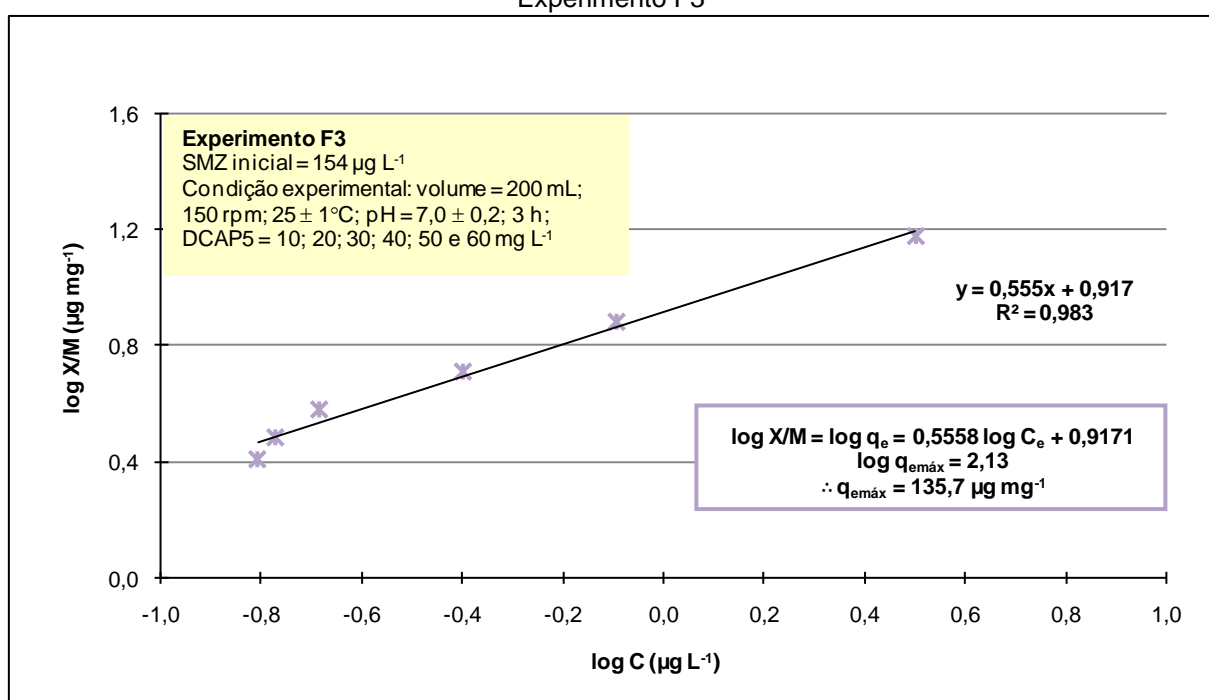


Tabela 36 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de SMZ para o CAP5 / Experimento F3

$K ((\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	n	R^2	$q_{em\acute{a}x} (\mu\text{g mg}^{-1})$
8,262	0,556	1,799	0,983	135,7

Analisando os parâmetros da isoterma de adsorção do CAP5 em relação à SMZ, foram obtidos valores de $n = 1,799$ e $1/n = 0,556$, com $K = 8,262 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. A capacidade máxima de adsorção para a SMZ foi de $135,7 \mu\text{g mg}^{-1}$ e a regressão resultou em R^2 de 0,983, indicando elevada associação entre os dados.

5.6.2 Experimentos F2 e F4 – Determinação da capacidade máxima e dos coeficientes de adsorção do CAG selecionado em relação à atrazina e simazina

A isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich pode ser visualizada na Figura 40. Após a elaboração da isoterma, foram calculados os valores de capacidade máxima de adsorção do CAG5 em relação à ATZ e os coeficientes de adsorção, conforme descrito na Tabela 37.

Figura 40 – Isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F2

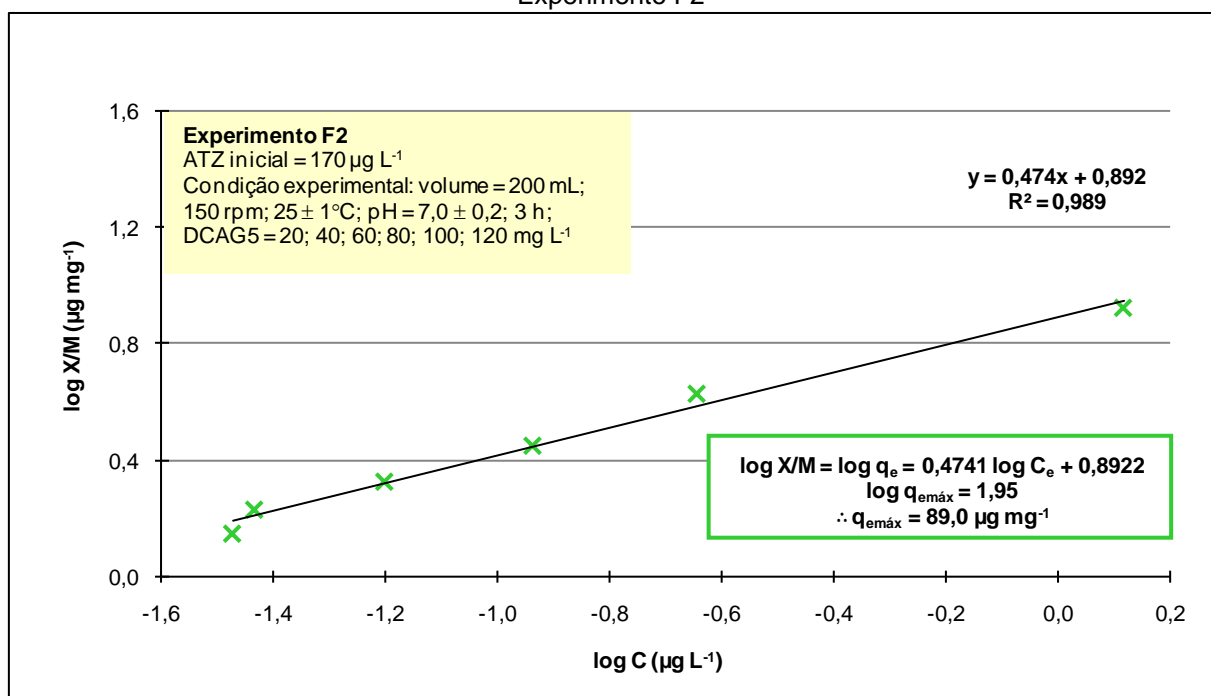


Tabela 37 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 / Experimento F2

K ((µg mg ⁻¹).(L µg ⁻¹) ^{1/n})	1/n	n	R ²	q _{emáx} (µg mg ⁻¹)
7,802	0,474	2,109	0,989	89,0

Avaliando os parâmetros da isoterma de adsorção do CAG5 em relação à ATZ, foram obtidos valores de $n = 2,109$ e $1/n = 0,474$, com $K = 7,802 (\mu\text{g mg}^{-1}).(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. A capacidade máxima de adsorção para a ATZ foi de $89,0 \mu\text{g mg}^{-1}$. A regressão resultou em R^2 de 0,989, indicando elevada associação entre os dados.

Coelho e Vazzoler (2005) realizaram experimentos de adsorção em CAG com solução contendo $850 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e ajustaram os resultados ao modelo de Freundlich. Os autores obtiveram os seguintes parâmetros: capacidade máxima de

adsorção de ATZ = $117,7 \mu\text{g mg}^{-1}$, $K = 206,6 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$, $n = 2,04$ e $1/n = 0,49$. Rambabu et al. (2012), utilizando soluções com 1 e 30 mg L^{-1} de ATZ e dosagens variadas de CAG, elaboraram isoterma de Freundlich que resultou em capacidade máxima de adsorção de ATZ = $178,1 \mu\text{g mg}^{-1}$, $K = 16,11 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$, $n = 1,316$ e $1/n = 0,76$.

O coeficiente K obtido neste estudo pela isoterma de adsorção de ATZ para o CAG5 difere substancialmente daquele alcançado por Coelho e Vazzoler (2005), mas é similar ao valor obtido por Rambabu et al. (2012). Os valores de n, 1/n e $q_{\text{emáx}}$ são coerentes e da mesma ordem de grandeza.

Comparando os resultados obtidos pela isoterma de adsorção para o CAP5 e para o CAG5, em relação à ATZ, observa-se que o CAG5 apresentou capacidade de adsorção inferior ao CAP5, com menores valores de K e $q_{\text{emáx}}$.

Loureiro (2012) elaborou isotermas de adsorção de Freundlich para CAG moído de casca de coco ($K = 15,53 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ e $q_{\text{emáx}} = 105,26 \mu\text{g mg}^{-1}$), CAP de casca de coco ($K = 38,85 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ e $q_{\text{emáx}} = 121,94 \mu\text{g mg}^{-1}$) e CAP de pinus ($K = 48,79 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ e $q_{\text{emáx}} = 109,94 \mu\text{g mg}^{-1}$) em relação ao agrotóxico 2,4-D e também constatou capacidade de adsorção superior para os CAPs.

No entanto, deve-se ressaltar que, neste trabalho, em relação aos resultados experimentais, os efluentes após adsorção em CAG5 apresentaram valores residuais bem inferiores, quando comparados aos obtidos para o CAP5.

A isoterma de adsorção de SMZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich pode ser visualizada na Figura 41. Após a elaboração da isoterma, foram calculados os valores de capacidade máxima de adsorção do CAG5 em relação à SMZ e os coeficientes de adsorção, conforme descrito na Tabela 38. Foram obtidos os valores de $n = 2,049$, $1/n = 0,488$ e $K = 6,727 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. A capacidade máxima de adsorção para a SMZ foi de $78,5 \mu\text{g mg}^{-1}$ e a regressão resultou em R^2 de 0,993, indicando elevada associação entre os dados.

Não foram encontrados dados na literatura nacional e internacional referentes à elaboração de isotermas de Freundlich para o composto SMZ. No entanto, pode-se afirmar que os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção de SMZ, tanto para o CAP5, quanto para o CAG5, são similares aos das isotermas de adsorção de ATZ, mencionados nos itens 5.6.1 e 5.6.2. No geral, foi constatada maior capacidade de adsorção desses carvões em relação ao composto ATZ.

Figura 41 – Isoterma de adsorção de SMZ para o CAG5 ajustada ao modelo de Freundlich / Experimento F4

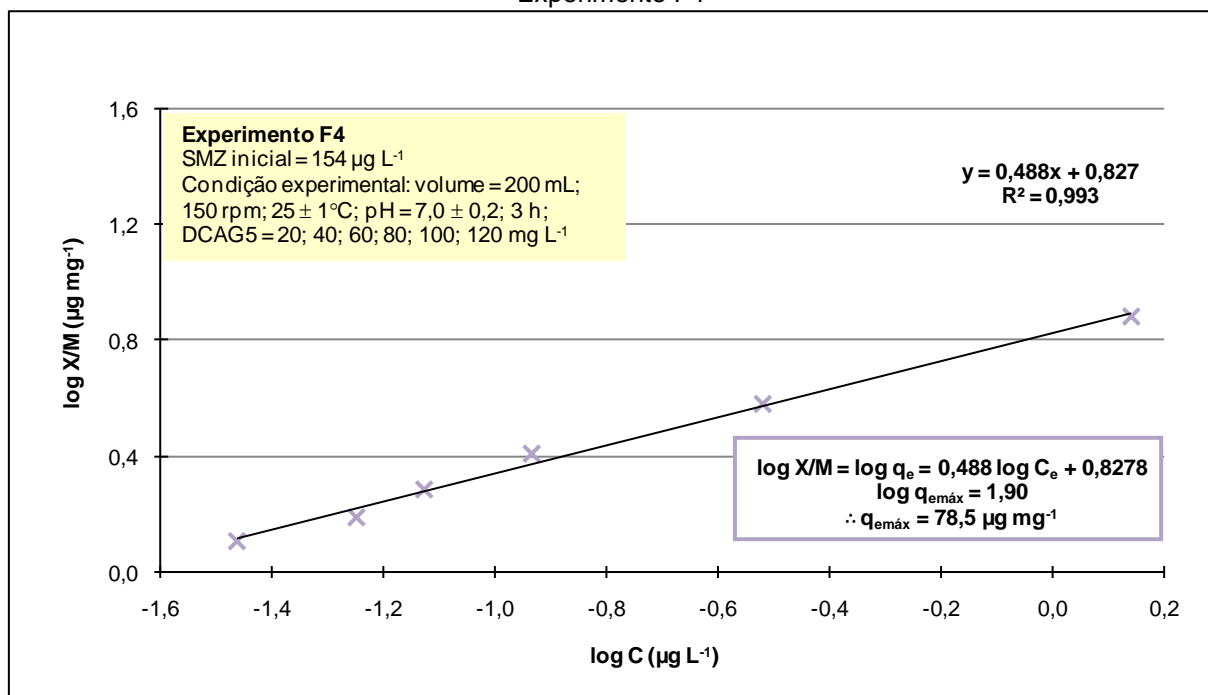


Tabela 38 – Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de SMZ para o CAG5 / Experimento F4

$K ((\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	n	R^2	$q_{em\acute{a}x} (\mu\text{g mg}^{-1})$
6,727	0,488	2,049	0,993	78,5

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de análise por UPLC-MS/MS desenvolvido mostrou ser uma ferramenta fundamental para a viabilização deste trabalho, por possibilitar, após preparo da amostra, a análise simultânea de vários analitos com sensibilidade, precisão e exatidão satisfatórios, mediante uso de pequeno volume de amostra e tempo reduzido de análise.

Devido ao pequeno tamanho das moléculas da ATZ e da SMZ, pode-se constatar que a seleção dos carvões não foi norteadada pela presença de maior volume de mesoporos, como ocorre para moléculas orgânicas de maior tamanho, como observado por Francisco (2016), para microcistinas. Assim, tanto os carvões com maior porcentagem de microporos, quanto de mesoporos podem ser eficientes na remoção dos agrotóxicos estudados.

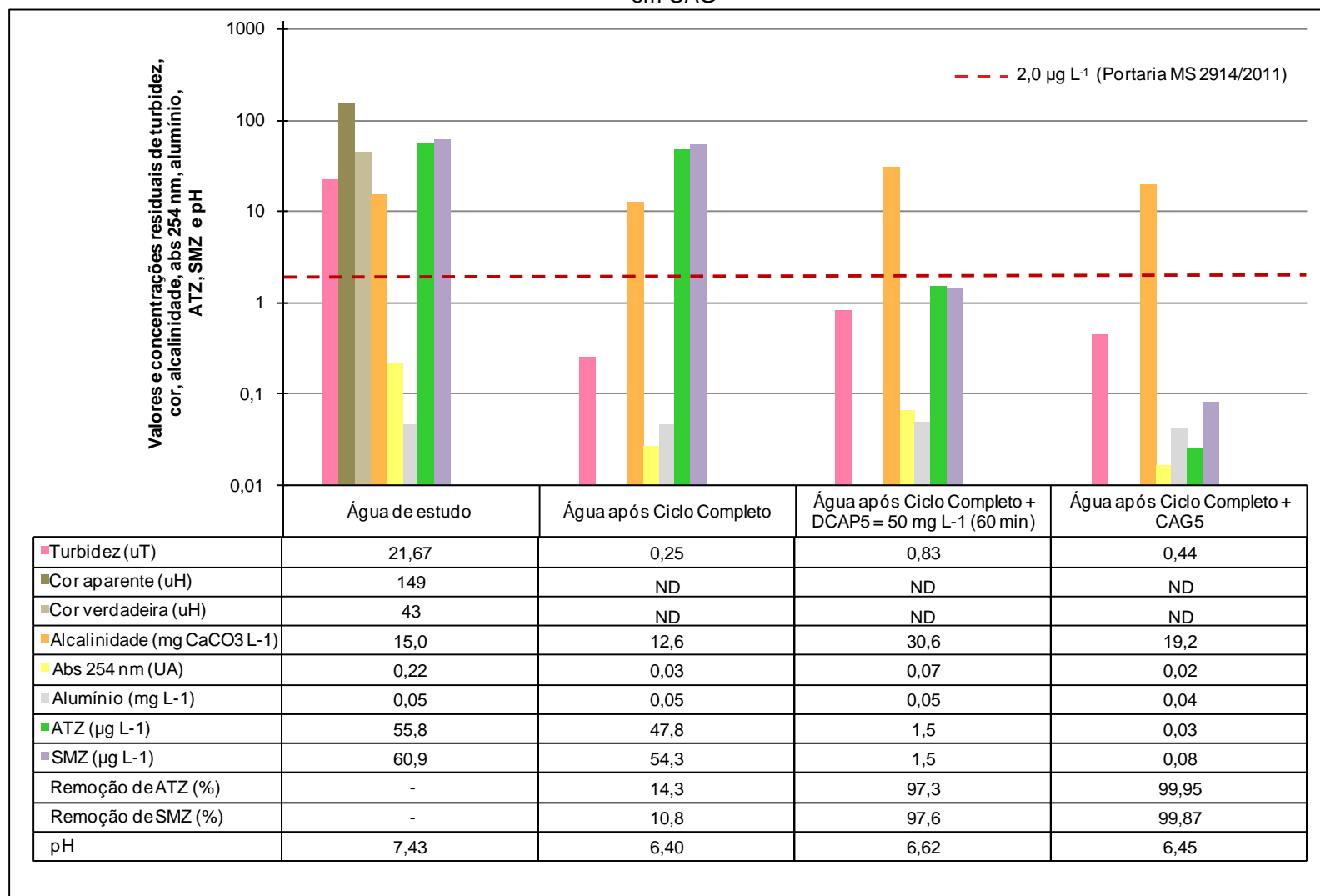
Durante a avaliação dos resultados dos experimentos de tratabilidade, ilustrados de maneira resumida na Figura 42, ficou evidente a necessidade de associação de técnicas complementares ao tratamento por ciclo completo para remoção de ATZ e SMZ a níveis seguros, conforme já havia sido constatado nos estudos de Paschoalato et al. (2009) e Leal (2013), com outros agrotóxicos.

Houve interferência do coagulante no tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP5, fato que reduziu a eficiência do carvão de maneira expressiva. Essa interferência provavelmente ocorreu devido à formação de flocos, que pode ter prejudicado o contato entre o adsorvente, envolto no floco, e o adsorvato, reduzindo, assim, a eficiência de adsorção.

Considerando as condições reais de aplicação, recomenda-se fortemente a consideração da dosagem de CAP na captação, uma vez que esta adaptação técnica mostrou-se vantajosa, por requerer menor dosagem de CAP e apresentar maior eficiência de remoção dos agrotóxicos em relação aos limites estabelecidos pela legislação vigente. Esses resultados ressaltam a importância e necessidade de investigações sobre a influência do ponto de aplicação do CAP para cada caso.

Apesar dos parâmetros adsorptivos (K , $q_{emáx}$ e $1/n$) indicarem maior capacidade de adsorção para o CAP5 quando comparado ao CAG5, para os resultados experimentais de tratabilidade os efluentes após adsorção em CAG5 apresentaram valores residuais bem inferiores aos obtidos para o CAP5.

Figura 42 – Resumo dos valores e concentrações residuais de turbidez, cor, alcalinidade, absorvância 254 nm, alumínio, ATZ, SMZ e pH da água de estudo e das águas tratadas por ciclo completo, ciclo completo associado à adsorção em CAP5 (tempo de contato de 60 min) e ciclo completo associado à adsorção em CAG



ND = Não Detectável.

7 CONCLUSÕES

Para o método cromatográfico desenvolvido, a linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 99,99% para a ATZ e 99,89% para a SMZ. Os valores de LQ (ATZ = $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e SMZ = $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) indicaram que o método possui elevada sensibilidade. Foram atingidas exatidão e precisão adequadas, sendo que as porcentagens de recuperação variaram de 77,7 a 92,6% para a ATZ e de 74,0 a 103,2% para a SMZ, com DPRs entre as medidas sempre inferiores a 20%. O EM pode ser considerado baixo e o método cromatográfico foi específico/seletivo para a ATZ e a SMZ.

Sobre a seleção do CAP e do CAG, foi possível concluir que:

- O desempenho dos 14 CAPs foi, no geral, influenciado pelo NI, pois os carvões com maiores NIs apresentaram maiores porcentagens de remoção de ATZ e SMZ.
- O desempenho dos 7 CAGs, nas condições experimentais deste trabalho, não dependeu do NI, pois todos eles, inclusive o CAG3, produzido a partir de osso, e que possui NI = 21 mg g^{-1} , foram capazes de adsorver quantidades substanciais dos compostos, chegando a concentrações residuais nulas ou muito próximas de zero.

Para a água do rio Tibagi fortificada, contendo $55,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e $60,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMZ, submetida aos experimentos de tratabilidade, concluiu-se que:

- O tratamento por ciclo completo apresentou porcentagem de remoção de apenas 14,3 e 10,8%, para a ATZ e a SMZ, respectivamente, e não foi capaz de produzir água tratada com concentração residual inferior ao valor limite da Portaria MS 2.914/2011, de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.
- A única condição de aplicação do CAP5 que atendeu aos requisitos de potabilidade foi a dosagem de 50 mg L^{-1} aplicada 30 minutos antes da coagulação, com tempo de contato de 60 minutos, para a qual foi obtida concentração residual de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os compostos (97,3 e 97,6% de remoção de ATZ e SMZ, respectivamente).
- O tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em CAG5 foi eficiente para remoção de ATZ e SMZ, apresentando os menores valores residuais obtidos neste trabalho, de $0,03$ e $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (99,95 e 99,87% de remoção).

Com base nos parâmetros adsorptivos, concluiu-se que:

- Foram obtidos valores de $1/n$ inferiores a 1 para todos os carvões, indicando que há forte ligação entre o adsorvente e os adsorvatos.
- A capacidade de adsorção foi superior para a ATZ (CAP5: $K_{ATZ} = 10,383 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$; $q_{em\acute{a}xATZ} = 155,3 \mu\text{g mg}^{-1}$ e CAG5: $K_{ATZ} = 7,802 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$; $q_{em\acute{a}xATZ} = 89,0 \mu\text{g mg}^{-1}$) quando comparada à SMZ (CAP5: $K_{SMZ} = 8,262 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$; $q_{em\acute{a}xSMZ} = 135,7 \mu\text{g mg}^{-1}$ e CAG5: $K_{SMZ} = 6,727 (\mu\text{g mg}^{-1}) \cdot (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$; $q_{em\acute{a}xSMZ} = 78,5 \mu\text{g mg}^{-1}$).

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, C. D.; WATSON, T. L. Treatability of s-triazine herbicide metabolites using powdered activated carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, n. 4, p. 327-330, 1996.

ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J. A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, p. 779–787, 2016.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B**. 2002. 88 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual de Pernambuco, UFPE, 2002.

ALVES, S. R.; OLIVEIRA-SILVA, J. J. Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. 384 p. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003.

ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume, Fapesp, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique – D3860-1998**. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standards on activated carbon. Philadelphia, 2000. p. 47-49.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Diário Oficial da União, Brasília, 02 jun. 2003.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Divulgado o monitoramento de agrotóxicos em alimentos**. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Índice Monográfico – S03**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/S03%2B%2BSimazina.pdf/f807e80b-ac6c-4beb-b531-21a989d4f431>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

ANUMOL, T.; MEREL, S.; CLARKE, B. O.; SNYDER, S. A. Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for rapid analysis of trace organic contaminants in water. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 104, p. 1-14, 2013.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. 1082 p. Washington, DC: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de

herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12074, de 30 de agosto de 1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação do índice de fenol - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12073, de 30 de agosto de 1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11834, de 30 de agosto de 1991**. Carvão ativado pulverizado - Especificação. Rio de Janeiro, 1991c.

BOMBARDI, L. Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado. **Boletim Data Luta**, v. 45, p. 1-21, 2011.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRADY, R. D. Activated Carbon Process. In: **Water treatment Plant design**. Califórnia: AWWA e ASCE, p. 14.1-14.38, 1990.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: Pádua, V. L. (Coord.) **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 1989.

_____. **Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996**. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais – IBAMA, para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Brasília: Diário Oficial da União, 1996.

_____. **Decreto nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Brasília: Diário Oficial da União, 2002.

_____. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento,

bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: IBAMA, 2010.

_____. **Portaria MS nº 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. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

_____. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Relatório Consolidado de Ingredientes Ativos**. Brasília, 2014a.

_____. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Relatório Consolidado de Produtos Formulados**. Brasília, 2014b.

BYRTUS, G.; PONGAR, K.; BROWNING, C.; BURLAND, R.; MCGUINNESS, E.; HUMPHRIES, D. **A Summary of Pesticide Residue Data from the Alberta Treated Water Survey**. Edmonton: Alberta Environment, 2004.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CALDAS, S. S.; ROMBALDI, J. L. O. A.; MARUBE, L. C.; PRIMEL, E. G. Multi-Residue Method for Determination of 58 Pesticides, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water Using Solvent Demulsification Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined With Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676-688, 2016.

CANADA, C. **Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of. 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic Acid (MCPA) in drinking water(MCPA)**. 2007.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico. Atrazina**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ATRAZINA>. Acesso em: 1 jul. 2017.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, 623-636, 2008.

CICILIATO, R. N. **A região do baixo Tibagi: uma visão do geossistema na avaliação dos impactos ambientais**. 2010. 166 f. Dissertação (Mestrado em Geografia Dinâmica Espaço Ambiental) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

COELHO, E. R. C. **Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular**. 279 f. 2002. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

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.

COELHO, E. R. C.; DI BERNARDO, L. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 269-276, 2012.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. **Capacidade de adsorção frente as isothermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materias zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética**. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande, 2005, CD-ROM.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

COLLINS, C. H. Princípios Básicos de Cromatografia. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water Treatment: Principles and Design**. 2. ed. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2005.

CRUZ, C. A.; OLIVEIRA, L. M. S. R. A saúde dos agricultores familiares nos perímetros públicos Mandacaru e Maniçoba situados em Juazeiro-Bahia. **Revista de Desenvolvimento Econômico – RDE**, Ano XVII, p. 290 – 319, 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

DI BERNARDO, L.; LUCA, S. J.; KURODA, E. K.; PEGORER, M. G. L. Oxidação. In: PÁDUA, V. L. (coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consume humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Belo Horizonte: SERMOGRAF. 504p, 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Editora LdiBe, 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3. ed. São Carlos: LDiBe Editora, 2017.

DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Pesticide Levels in Ground and Surface Waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, p. 585–590, 2008.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Secretaria General de los Estados Americanos, Santiago, Chile, 1983.

DUARTE, M. A. C. **Tratamento de água para consume humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 318 f. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 180, p. 209-221, 2001.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química nova**, v. 72, n. 6, 2004.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

FERNANDES, R. **Adsorção de cafeína e atrazina em filtros domiciliares de carvão ativado granular**. Campinas, 2016, 197 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

FRANCISCO, A. A. **Avaliação da remoção de Microcystis sp. e microcistinas no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação ecotoxicológica**. 2016. 125 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. **Caderno de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 651 – 660, 2001.

FRIEDRICH, K. **Avaliação dos efeitos tóxicos sobre o sistema reprodutivo, hormonal e câncer para seres humanos após o uso do herbicida 2,4-D**. Rio de Janeiro: Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, 2014.

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**. 134 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória.

GREGG, S.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUERRA, J. F. **Remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-d) no tratamento convencional de água e associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

GUERRA, J. F.; BREGA, R. S.; COELHO, E. R. C. **Avaliação em escala piloto da remoção do herbicida 2,4-D e do seu metabólito 2,4-DCP no tratamento convencional de água associado à adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP)**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2015.

HAYES, T. B.; STUART, A. A.; MENDOZA, M.; COLLINS, A.; NORIEGA, N.; VONK, A.; JOHNSTON, G.; LIU, R.; KPODZO, D. Characterization of Atrazine-Induced Gonadal Malformations in African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*) and Comparisons with Effects of an Androgen Antagonist (Cyproterone Acetate) and Exogenous Estrogen (17 β -Estradiol): Support for the Demasculinization/Feminization Hypothesis. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n.1, 2006.

HLADIK, M. L.; BOUWER, E. J.; ROBERTS, A. L. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. **Water Research**, v. 42, p. 4905-4914, 2008.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. **Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances**. Volume 73. França: IARC Press, 1999.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins. Histórico de Vendas - 2000 a 2012**. Disponível em: <https://www.icict.fiocruz.br/sites/www.icict.fiocruz.br/files/IBAMA_boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em: 05 jul. 2017a.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 11 jul. 2017b.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro, jul. 2011, Revisão nº 04, 2011.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; TORNISIELO, V. L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INOUE, L. A.; FERNANDEZ, L. M.; CARNEIRO, L. F.; GERMANO, J. J.; CRISCI, A. R. Avaliação Morfológica do Fígado e do Pulmão Pós Intoxicação por Organofosforado, em Ratos Wistar. **Uniciências**, v. 18, n. 2, p. 103-109, 2014.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **THE PPDB - Pesticide Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry. **Pure Applied Chemistry**, v. 31, 578p., 1972.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JABLONOWSKI, N. D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 2, p. 328–331, 2011.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS. **K 1474**. Test Methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, 1991.

JARDIM, I. C. S.; COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1657-1667, 2006.

JIN, X.; PELDSZUS, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: A systematic approach. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 653–663, 2012.

JURKEVICZ, S. S. **Remoção de diuron e metolaclo-ro em águas pela técnica de ciclo completo e adsorção em carvão ativado**. 2017. 120 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JR, V. G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. E. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n.3, p. 235 – 244, 2014.

KHATOUNIAN, C. A. **A reconstrução ecológica da agricultura**. Botucatu: Agroecológica, 2001, 14 p.

KLINGMAN, G. C.; ASHTON, F. M.; NOORDHOFF, L. J. **Weed Science: principles and practices**. 2. ed. New York: John Wiley, 1982. 449p.

KMELLÁR, B.; FODOR, P.; PAREJA, L.; FERRER, C.; MARTÍNEZ-UROZ, M. A.; VALVERDE, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1215, n. 1-2, p. 37-50, 2008.

KOLPIN, D. W.; KALKHOFF, S. J.; GOOLSBY, D. A.; SNECK-FAHRER, D. A.; THURMAN, E. M. Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa ground water, 1995. **Ground Water**, v. 35, n. 4, p. 679–688, 1997.

KURODA, E. K.; JÚNIOR, E. C. A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. São Carlos, 2006; 233 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; DA SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

LAMBERT, S. D.; GRAHAM, N. J. D. Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies--i. Adsorption. **Water Research**, v. 29, n. 10, p. 2421-2426, 1995.

LEAL, W. P. **Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. **The Triazine Herbicides: 50 years Revolutionizing Agriculture**. Elsevier: San Diego, 2008.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. ed. 3. Campinas – SP: Editora Átomo, 2008.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 128 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2012.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA. E ABASTECIMENTO. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)**. 2010. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 11 jul. 2017.

MASSCHELEN, W. J. Adsorption. In: **Unit processes in drinking water treatment**. New York: Marcel Dekker, p.321 – 363, 1992.

MAUCK, W. L.; MAYER, F. L.; HOLZ, D. Simazine residue dynamic in small ponds. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, p. 1–8, 1976.

MEDEIROS, M. C. M. B.; VIANNA, P. C. G.; FOWLER, R. B.; ZAPPIA, V. R. S. **Poluição das águas internas do Paraná por agrotóxicos**. 8p. Curitiba: SUREHMA/PR, 1984.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MILTNER, R.; BAKER, D.; SPETH, T.; FRONK, C. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **Journal American Water Works Association**, v. 81, n. 1, p. 43-52, 1989.

MIRANDA, J. T. G. **Degradação do herbicida atrazina via processos de oxidação avançada**. 2003. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C.S.F.; UMBUZEIRO, G.A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, p. 6668-6677, 2014.

MORGARAS, W. M.; SCHNEIDER, M. O. Biocidas: suas propriedades e seu histórico no Brasil. **Caminhos de Geografia**, São Paulo, v. 3, n. 10, p. 26-40, set., 2003.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

MORPHET, J.; HANCOCK, P. **Application Note 720002628EN: A Rapid Method for the Screening and Confirmation of Over 400 Pesticide Residues in Food**. Milford: Waters Corporation, 2008.

MÜLLER, G. History of the discovery and development of triazine herbicides. In: LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. **The Triazine Herbicides: 50 years Revolutionizing Agriculture**. Elsevier: San Diego, 2008a.

MÜLLER, C. C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento**. 121 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2008b.

NAKAGAWARA, Y. F. **O curso inferior do Rio Tibagi no contexto socioeconômico paranaense**. Londrina: EDUEL, 2000.

NAM, S.; CHOI, D.; KIM, S.; HER, N.; ZOH, K. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144–152, 2014.

NOGUEIRA, E. N.; DORES, E. F. G. C.; PINTO, A. A.; AMORIM, R. S. S.; RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C. Currently used pesticides in water matrices in Central-

Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1476–1487, 2012.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption technology for air and water pollution control**. Michigan: Lewis Publisher, 1992.

NORTOX. **ATRAZINA NORTOX 500 SC**. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/ATRAZINA_NORTOX_500_SC.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2017.

OLIVEIRA, A. M. C. **Workshop de Validação de Metodologia Analítica**. 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/355278/Workshop%2BAnvisa%2B03-12-2013.pdf/1ce21bf6-ad79-40ab-9026-b81e5019a7ec>>. Acesso em 5 nov. 2017.

OPAS – ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília: Secretaria de Vigilância Sanitária, 1996.

OSHITA, D.; JARDIM, I. C. S. F. Evaluation of dispersive and cartridge SPE clean-up procedures using the modified QuEChERS method for the analysis of pesticides in strawberries. **Analytical Methods**, v. 7, p. 982–989, 2015.

PARANÁ. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores Ambientais por Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná**. Curitiba: IPARDES, 2007.

_____. **Bacias Hidrográficas do Paraná. Série Histórica**. Curitiba: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA, 2010.

_____. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores de desenvolvimento sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná**. Curitiba: IPARDES, 2013.

_____. Instituto das Águas do Paraná. **Plano da Bacia do Rio Tibagi. Contrato Nº 16/2012. Produto 05: Proposta de Enquadramento. Nota Técnica Revisão 01**. Curitiba: COBRAPE, 2016.

PASCHOAL, A. D. **Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções**. Rio de Janeiro : FVG, 1979, 54 p.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**, v. 34, n. 179, 2009.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423–1436, 2000.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. 384 p. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003.

PEREZ, M. A F. Validação de Métodos Analíticos: Como fazer? Por que ela é importante? **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 3, 2010.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Organic chemicals in the environment. In: PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. ed. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994, p. 185-215.

PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. Uso de agrotóxicos e suicídios no Mato Grosso do Sul, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 21, n. 2, p. 598-605, 2005.

PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para remoção de diuron e hexazinona**. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2008.

PIZZUTTI, I. R.; KOK, A.; HIEMSTRA, M.; WICKERT, C.; PRESTES, O. D. Method validation and comparison of acetonitrile and acetone extraction for the analysis of 169 pesticides in soya grain by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 21, p. 4539-4552, 2009.

PIZZUTTI, I. R.; VELA, G. M. E.; KOK, A.; SHOLTEN, J. M.; DIAS, J. V.; CARDOSO, C. D.; CONCENÇÃO, G.; VIVIAN, R. Determination of paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation. **Food Chemistry**, v. 209, p. 248–255, 2016.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J. Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 325–334, 2008.

POLASTRO, D. **Estudo dos casos de intoxicação ocasionados pelo uso de agrotóxicos no Estado do Paraná, durante o período de 1993 a 2000**. 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas). Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2005.

RAMBABU, N.; GUZMAN, C. A.; SOLTAN, J.; HIMABINDU, V. Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 2, p. 272–280, 2012.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Blucher, 1991.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

RODRIGUES, E. T.; PARDAL, M. A.; SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; ALPENDURADA, M. F. A single-step pesticide extraction and clean-up multi-residue analytical method by selective pressurized liquid extraction followed by on-line solid phase extraction and ultra-high-performance

liquidchromatography-tandem mass spectrometry for complex matrices. **Journal of Chromatography A**, n. 1452, p. 10–17, 2016.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, N.; BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ-CASTRO, M. J.; ALPENDURADA, M. F. On-line solid-phase extraction method for determination of triazineherbicides and degradation products in seawater by ultra-pressureliquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1470, p. 33–41, 2016.

ROLDÁN-PIJUÁN, M.; LUCENA, R.; ALCUDIA-LEÓN, M. C.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M. Stir octadecyl-modified borosilicate disk for the liquid phase microextraction of triazine herbicides from environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 58– 65, 2013.

ROLDÁN-PIJUÁN, M.; LUCENA, R.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M.; KABIR, A.; FURTON, K. Stir fabric phase sorptive extraction for the determination of triazine herbicides in environmental waters by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1376, p. 35–45, 2015.

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. 87 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP. Ribeirão Preto, 2008.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **The agrochemicals handbook**. 3. ed. Cambridge: 1991.

SÁNCHEZ, L. D.; SÁNCHEZ, A.; GALVIS, G.; LATORRE, J. **Multi-Stage Filtration. Thematic overview paper 15**. IRC - International Water and Sanitation Centre, 2006. 64 pp.

SANDERSON, J. T.; SEINEN, W.; GIESY, J. P.; VAN DEN BERG, M. 2-chloro-S-triazine herbicides induce aromatase (CYP-19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity. **Toxicological Sciences**, v. 54, p. 121-127, 2000.

SANNINO, F.; PANSINI, M.; MAROCCO, A.; BONELLI, B.; GARRONE, B.; ESPOSITO, S. The role of outer surface/inner bulk Brønsted acidic sites in the adsorption of a large basic molecule (simazine) on H-Y zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 28950-28957, 2015.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. **Biológico**, v. 73, p. 91-92, 2011.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO – SEAB. **Acompanhamento da situação agropecuária no Paraná**. Curitiba: 2001. 92 p.

SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; HASSEMER, M. E. N. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxicos. **Saneamento Ambiental**, v. 1, n.101, p. 36-40, 2004.

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, R. L.; GOIÁS SANTOS, D. C.; DANTAS, A. D.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; DI

BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coord.). **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 392p, 2009.

SIAGRO. **Curitiba: ADAPAR/SEAB, 2012.** Disponível em: <<http://www.siaagro.seab.pr.gov.br/siaagro/>>. Acesso em: 14 mai. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA. (SINDAG.) **Dados de mercado: vendas por estados 2012**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 4 jul. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. SINDIVEG. **BALANÇO 2015: Setor de agroquímicos confirma queda de vendas**. São Paulo: SINDIVEG, 2016. Disponível em: <<http://www.sindiveg.org.br/docs/balanco-2015.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. Adsorption of Organic Compounds. In: LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. p. 13.1–13.83. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. F. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 216-219, 2010.

SOLOMON, K. R.; CARR, J. A.; DU PREEZ, L. H.; GIESY, J. P.; KENDALL, R. J.; SMITH, E. E.; VAN DER KRAAK, G. J. Effects of Atrazine on Fish, Amphibians, and Aquatic Reptiles: A Critical Review. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 38, p. 721–772, 2008.

SPETH, T.F. Glyphosate removal from drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 6, p. 139-1157, 1993.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency os conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, v. 377, p. 255-272, 2007.

STIPP, N. A. F.; OLIVEIRA, J. Estudos ambientais na área da microbacia do Ribeirão dos Apertados – Londrina – PR. **Geografia**, v. 13, n. 2, p. 52-64, 2004.

SYNGENTA. **Ficha de Emergência Simazina Técnico**. 2008. Disponível em: <https://www.extrapratca.com.br/BR_Docs/English/Emergency/SIMAZINA.doc>. Acesso em: 06 set. 2017.

TAN, G.; SUN, W.; XU, Y.; WANG, H.; XU, N. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 727–735, 2016.

THUY, P.T.; MOONS, K.; VAN DIJK, J.C.; ANH, N.V.; VAN DER BRUGGEN, B. To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217-223, 2008.

TIERNEY, D. P.; CLARKSON, J. R.; CHRISTENSEN, B. R.; GOLDEN, K. A.; HINES, N. A. Exposure to the herbicides atrazine and simazine in drinking-water. In: BALLANTINE, L. G.; MCFARLAND, J. E.; HACKETT, D. S. **Triazine Herbicides: Risk Assessment** (ACS Symposium Series N° 683). Washington DC: American Chemical Society, pp. 252–265, 1998.

UNIÃO EUROPEIA. **Council Directive 91/414/EEC**. 1991. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX:31991L0414>>. Acesso em: 06 set. 2017.

UNIÃO EUROPEIA. **Commission Decision of 10 March 2004**. Official Journal of the European Union. Bruxelas, 2004.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Decision Documents for Atrazine**. Washington: USEPA, 2006.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Final list of chemicals for initial tier 1 screening: overview of the April 2009**. Washington: USEPA, 2009a.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Simazine and Simazine Degradates**. 2009b. Disponível em: <<https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA)**. Washington: Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs, 2011.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>. Acesso em 13 jul. 2017.

VANRAES, P.; WILLEMS, G.; NIKIFOROV, A.; SURMONT, P.; LYNEN, F.; VANDAMME, J.; DURME, J. V.; VERHEUST, Y. P.; VAN HULLE, S. W. H.; DUMOUNLIN, A.; LEYS, C. Removal of atrazine in water by combination of activated carbon and dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 47-655, 2015.

VOLTAN, P. E. N. **Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo**. 286 f. 2014. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento – Escolha de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERNARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.

ZANINI, J.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TANGERINO, E. P.; AMÉRICO, J. H. P.; ORTIZ, I. A. S. Atrazine herbicide removal through a combination of slow sand filtration and granular activated carbon filters. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia**, v. 37, n. 2, p.125-134, 2014.

ZHANG, Y.; CAO, B.; JIANG, Z.; DONG, X.; HU, M.; WANG, Z. Metabolic ability and individual characteristics of an atrazine-degrading consortium DNC5. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 376–381, 2012.

ZHOU, Q.; XIAO, J.; WANG, W.; LIU, G.; SHI, Q.; WANG, J. Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector. **Talanta**, v. 68, p. 1309-1315, 2006.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by single-step steam pyrolysis. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WATERS. **Beginner's Guide to UPLC**. 2017. Disponível em: <http://www.waters.com/waters/pt_BR/UPLC---Ultra-Performance-Liquid-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=134803622&locale=pt_BR>. Acesso em 8 set. 2017.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6649-6663, 2005.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Atrazine in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva: World Health Organization, 2003.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Guidelines for Drinking-water Quality: fourth edition incorporating the first addendum**. Geneva: World Health Organization, 2011.

YANG, J.; YUAN, D.; WENG, T. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O₃/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, v. 263, n. 1-3, p. 271-278, 2010.

YIN, H.; XU, Z.; WANG, R.; LI, H.; SCHWEGLERD, B. Modeling of pollutant removal by powdered activated carbon in a raw water aqueduct. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 11, p. 16-28, 2016.

APÉNDICE A

Apêndice A2: Limite de Detecção – LD e Limite de Quantificação – LQ

Concentração ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,1563	0,3125	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200	a	b
Áreas Curva 1	0	508,94	1115,76	1873,11	4192,83	7747,23	15161,33	30110,24	59126,93	151533,55	284931,41	561292,63	2812,70	1916,60
Áreas Curva 2	0	638,05	1011,31	1938,84	3828,61	7431,66	14895,51	30957,42	59433,61	146389,88	284502,38	550286,88	2763,94	2164,67
Áreas Curva 3	0	568,99	1182,59	2009,87	4110,02	7812,44	14964,58	30260,88	59039,28	147290,06	298114,66	573312,50	2883,14	1335,98
DP	0	64,61	86,32	68,40	190,92	203,64	137,93	451,95	207,06	2746,96	7738,18	11516,53	59,93	425,32
3xDP_b														
10xDP_b														
LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)								0,5						
LD método (ng L⁻¹)		FC = 500x				FC = 250 x				FC = 150 x			FC = 50 x	
		0,9				1,8				3,0			9,0	
LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)								1,5						
LQ método (ng L⁻¹)		FC = 500x				FC = 250 x				FC = 150 x			FC = 50 x	
		3,0				6,0				10,1			30,2	

Concentração SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,125	0,25	0,5	1	2	4	8	16	40	80	160	a	b
Áreas Curva 1	0	363,51	629,16	1176,36	2255,62	4443,08	8404,96	17176,03	33139,26	81216,55	154315,56	285502,66	1804,80	2340,97
Áreas Curva 2	0	436,45	518,36	1025,59	2193,96	4542,40	8657,37	16540,34	32544,03	78962,23	152767,94	279062,31	1767,53	2364,02
Áreas Curva 3	0	363,32	621,46	1003,31	2272,99	4578,99	8576,77	17142,84	33600,97	81580,91	155297,73	285733,66	1807,88	2449,29
DP	0	42,17	61,87	94,14	41,53	70,32	128,92	357,82	529,87	1418,46	1275,39	3786,78	22,46	57,06
3xDP_b														
10xDP_b														
LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)								0,1						
LD método (ng L⁻¹)		FC = 500x				FC = 250 x				FC = 150 x			FC = 50 x	
		0,2				0,4				0,6			1,9	
LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)								0,3						
LQ método (ng L⁻¹)		FC = 500x				FC = 250 x				FC = 150 x			FC = 50 x	
		0,6				1,3				2,1			6,4	

Apêndice A3: Precisão e exatidão

Concentração ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,1563	0,3125	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200
Dia 1 - Áreas Curva 1	0	508,94	1115,76	1873,11	4192,83	7747,23	15161,33	30110,24	59126,93	151533,55	284931,41	561292,63
Dia 1 - Áreas Curva 2	0	638,05	1011,31	1938,84	3828,61	7431,66	14895,51	30957,42	59433,61	146389,88	284502,38	550286,88
Dia 1 - Áreas Curva 3	0	568,99	1182,59	2009,87	4110,02	7812,44	14964,58	30260,88	59039,28	147290,06	298114,66	573312,50
Dia 2 - Áreas Curva 1	0	928,98	1422,64	2575,14	4089,96	7626,29	13403,85	29398,66	54059,98	138877,38	265911,66	515812,66
Dia 2 - Áreas Curva 2	0	925,20	1405,68	2466,69	4198,58	8281,28	14134,36	30052,95	55703,19	150066,48	280604,63	546871,19
Dia 2 - Áreas Curva 3	0	737,62	1526,71	2410,86	4444,75	8026,36	14255,57	30014,30	55005,28	149047,05	282102,38	542252,75
DP	0	179,0	202,8	305,5	199,7	299,7	663,2	501,3	2403,6	4479,7	10319,3	19454,7
Média	0	718,0	1277,4	2212,4	4144,1	7820,9	14469,2	30132,4	57061,4	147200,7	282694,5	548304,8
DPR intercorridas (%)	0	24,9	15,9	13,8	4,8	3,8	4,6	1,7	4,2	3,0	3,7	3,5
DPR intercorridas médio (%)							7,6					

Concentração SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,125	0,25	0,5	1	2	4	8	16	40	80	160
Dia 1 - Áreas Curva 1	0	363,51	629,16	1176,36	2255,62	4443,08	8404,96	17176,03	33139,26	81216,55	154315,56	285502,66
Dia 1 - Áreas Curva 2	0	436,45	518,36	1025,59	2193,96	4542,40	8657,37	16540,34	32544,03	78962,23	152767,94	279062,31
Dia 1 - Áreas Curva 3	0	363,32	621,46	1003,31	2272,99	4578,99	8576,77	17142,84	33600,97	81580,91	155297,73	285733,66
Dia 2 - Áreas Curva 1	0	279,84	454,41	1123,47	2181,41	4197,73	7383,11	16039,33	30018,64	75990,44	138303,02	258895,52
Dia 2 - Áreas Curva 2	0	366,57	607,73	1290,14	2344,52	4414,49	8161,58	16977,97	32195,38	80956,08	146616,88	269070,84
Dia 2 - Áreas Curva 3	0	326,23	667,53	1332,32	2217,34	4544,95	7800,82	17194,28	31160,79	81969,34	147507,06	265830,78
DP	0	51,7	80,1	134,8	60,3	140,8	492,7	464,7	1323,1	2273,7	6392,8	11088,7
Média	0	356,0	583,1	1158,5	2244,3	4453,6	8164,1	16845,1	32109,8	80112,6	149134,7	274016,0
DPR intercorridas (%)	0	14,5	13,7	11,6	2,7	3,2	6,0	2,8	4,1	2,8	4,3	4,0
DPR intercorridas médio (%)							6,3					

ATZ Dia 1	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 60 ng L ⁻¹	Rec 2 60 ng L ⁻¹	Rec 3 60 ng L ⁻¹	Rec 1 200 ng L ⁻¹	Rec 2 200 ng L ⁻¹	Rec 3 200 ng L ⁻¹	Rec 1 1000 ng L ⁻¹	Rec 2 1000 ng L ⁻¹	Rec 3 1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	49,3	56,0	56,7	193,3	174,1	176,5	748,9	800,9	786,0
		Recuperação (%)	82,2	93,3	94,4	96,7	87,1	88,3	74,9	80,1	78,6
		Recuperação média dia (%)		90,0			90,7			77,9	
		DP		4,1			10,5			26,8	
		DPR (%)		7,5			5,8			3,4	
ATZ Dia 2	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 60 ng L ⁻¹	Rec 2 60 ng L ⁻¹	Rec 3 60 ng L ⁻¹	Rec 1 200 ng L ⁻¹	Rec 2 200 ng L ⁻¹	Rec 3 200 ng L ⁻¹	Rec 1 1000 ng L ⁻¹	Rec 2 1000 ng L ⁻¹	Rec 3 1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	52,0	60,1	63,6	192,4	183,5	183,7	724,5	833,1	825,0
		Recuperação (%)	86,6	100,2	105,9	96,2	91,8	91,8	72,5	83,3	82,5
		Recuperação média dia (%)		97,6			93,3			79,4	
		DP		6,0			5,1			60,5	
		DPR (%)		10,2			2,7			7,6	
ATZ Dia 3	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 60 ng L ⁻¹	Rec 2 60 ng L ⁻¹	Rec 3 60 ng L ⁻¹	Rec 1 200 ng L ⁻¹	Rec 2 200 ng L ⁻¹	Rec 3 200 ng L ⁻¹	Rec 1 1000 ng L ⁻¹	Rec 2 1000 ng L ⁻¹	Rec 3 1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	47,9	54,8	60,0	183,5	172,0	173,6	704,1	781,8	791,1
		Recuperação (%)	79,9	91,4	99,9	91,8	86,0	86,8	70,4	78,2	79,1
		Recuperação média dia (%)		90,4			88,2			75,9	
		DP		6,0			6,3			47,7	
		DPR (%)		11,1			3,5			6,3	

Concentração ATZ	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Recuperação média total (%)	92,6	90,7	77,7
DP recuperações intracorrída	6,8	5,2	2,7
Recuperação média intracorrída (%)	90,0	90,7	77,9
DPR intracorrída (%)	7,5	5,8	3,4
DP recuperações intercorrídas	4,3	2,5	1,8
Recuperação média intercorrídas (%)	92,6	90,7	77,7
DPR intercorrídas (%)	4,6	2,8	2,3

SMZ Dia 1	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 48 ng L ⁻¹	Rec 2 48 ng L ⁻¹	Rec 3 48 ng L ⁻¹	Rec 1 160 ng L ⁻¹	Rec 2 160 ng L ⁻¹	Rec 3 160 ng L ⁻¹	Rec 1 800 ng L ⁻¹	Rec 2 800 ng L ⁻¹	Rec 3 800 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	41,8	48,7	49,5	162,4	151,3	151,2	546,7	624,5	622,1
		Recuperação (%)	87,1	101,4	103,1	101,5	94,5	94,5	68,3	78,1	77,8
		Recuperação média dia (%)		97,2			96,8			74,7	
		DP		4,2			6,4			44,2	
		DPR (%)		9,1			4,1			7,4	
SMZ Dia 2	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 48 ng L ⁻¹	Rec 2 48 ng L ⁻¹	Rec 3 48 ng L ⁻¹	Rec 1 160 ng L ⁻¹	Rec 2 160 ng L ⁻¹	Rec 3 160 ng L ⁻¹	Rec 1 800 ng L ⁻¹	Rec 2 800 ng L ⁻¹	Rec 3 800 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	47,5	54,8	57,5	168,6	164,0	159,3	519,9	677,1	631,0
		Recuperação (%)	98,9	114,2	119,7	105,4	102,5	99,5	65,0	84,6	78,9
		Recuperação média dia (%)		111,0			102,5			76,2	
		DP		5,2			4,7			80,8	
		DPR (%)		9,7			2,8			13,3	
SMZ Dia 3	Rec 1 0 ng L ⁻¹	Rec 2 0 ng L ⁻¹	Rec 1 48 ng L ⁻¹	Rec 2 48 ng L ⁻¹	Rec 3 48 ng L ⁻¹	Rec 1 160 ng L ⁻¹	Rec 2 160 ng L ⁻¹	Rec 3 160 ng L ⁻¹	Rec 1 800 ng L ⁻¹	Rec 2 800 ng L ⁻¹	Rec 3 800 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	41,8	49,8	54,2	157,9	151,4	147,0	491,3	610,3	608,4
		Recuperação (%)	87,1	103,9	113,0	98,7	94,6	91,9	61,4	76,3	76,0
		Recuperação média dia (%)		101,3			95,1			71,2	
		DP		6,3			5,5			68,2	
		DPR (%)		13,0			3,6			12,0	

Concentração SMZ	48 ng L ⁻¹	160 ng L ⁻¹	800 ng L ⁻¹
Recuperação média total (%)	103,2	98,1	74,0
DP recuperações intracorrída	8,8	4,0	5,5
Recuperação média intracorrída (%)	97,2	96,8	74,7
DPR intracorrída (%)	9,1	4,1	7,4
DP recuperações intercorrídas	7,1	3,9	2,5
Recuperação média intercorrídas (%)	103,2	98,1	74,0
DPR intercorrídas (%)	6,8	3,9	3,4

Apêndice A4: Efeito Matriz – EM

ATZ	Áreas médias das triplicatas		
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Água ultrapura e metanol (90/10)	Água Tratada
0	0	30.515	3.649
5	13.931	42.042	12.979
10	29.822	54.559	21.450
20	54.923	78.377	39.883
50	145.997	148.455	93.612
100	276.206	266.198	186.065
200	534.979	497.930	363.636
a	2670,53	2336,33	1802,34
b	4617,24	31345,66	3954,00
Efeito Matriz (%)		-13	-33

SMZ	Áreas médias das triplicatas		
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Água ultrapura e metanol (90/10)	Água Tratada
0	0	312	80
4	7.782	7.055	5.189
8	16.737	13.868	10.125
16	31.125	27.385	20.245
40	79.639	66.812	50.158
80	144.142	129.712	99.027
160	264.599	246.899	191.470
a	1643,51	1538,64	1195,95
b	6303,61	2971,38	1310,06
Efeito Matriz (%)		-6	-27