



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

SARAH SASAKI JURKEVICZ

**REMOÇÃO DE DIURON E METOLACLORO EM ÁGUAS
PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

SARAH SASAKI JURKEVICZ

**REMOÇÃO DE DIURON E METOLACLORO 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.

Orientador: Profa. Dra. Emília Kiyom Kuroda.

Londrina
2017

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

Jurkevicz, Sarah Sasaki.

Remoção de Diuron e Metolacoloro em Águas Pela Técnica de Tratamento de Ciclo Completo e Adsorção em Carvão Ativado / Sarah Sasaki Jurkevicz. - Londrina, 2017. 120 f.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

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

Inclui bibliografia.

1. Diuron - Tese. 2. Metolacoloro - Tese. 3. Tratamento de água - Tese. 4. Carvão ativado - Tese. I. Kiyomi Kuroda, Emília. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. . III. Título.

SARAH SASAKI JURKEVICZ

**REMOÇÃO DE DIURON E METOLACLORO 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 EXAMINAORA

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

Dra. Cassia Takabayashi Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 15 de dezembro de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais uma etapa concluída, pela força nos momentos difíceis e seu amor demonstrado em cada detalhe.

Aos meus pais Adilson e Marlene e minha irmã Talyta, que são meu porto seguro, que me apoiaram e incentivaram durante todo o mestrado. Obrigada por todo amor e paciência.

À minha orientadora, Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda por compartilhar seus conhecimentos e amizade, por estar presente em cada etapa do trabalho.

Aos meus amigos do LabSan, por dividir comigo seus conhecimentos, me ajudarem nas atividades, e principalmente por compartilharem suas histórias e fazer cada dia no laboratório mais feliz. Em especial, agradeço a mestranda Thais Borini, parceira em todos os experimentos, um exemplo de profissional e pessoa, a quem eu admiro por sua determinação, inteligência e dedicação.

Ao doutorando Thiago Madeira por auxiliar eu e a Thais na implementação do método no equipamento de UPLC-MS/MS, e por ter sido sempre solícito as nossas dúvidas e dificuldades. Agradeço a PhD Cassia Yamashita e a doutoranda Amanda Francisco, por também nos auxiliarem na implementação do método e na execução dos parâmetros cromatográficos.

À todos os meus professores do programa de Engenharia de Edificações e Saneamento, obrigada pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores componentes da banca de defesa, agradeço por dividirem seus conhecimentos e contribuírem com a presente pesquisa.

Aos técnicos de laboratório e ao Sr. Carlos Duarte que prontamente me ajudou a confeccionar os aparatos para os experimentos.

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

Para todos aqueles que colaboraram para a realização da presente pesquisa meu sincero muito obrigada!

JURKEVICZ, Sarah Sasaki. **Remoção de diuron e metolacoloro em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado.** 2017. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas com agrotóxicos tem se tornado uma questão de preocupação crescente devido ao uso generalizado e indiscriminado em detrimento do aumento de produtividade das áreas agrícolas. Dentre os agrotóxicos, o diuron - DIU e o metolacoloro - MET são amplamente utilizados como herbicidas de pré e pós-emergência. Além dos efeitos negativos sobre a saúde humana, a contaminação dos mananciais por agrotóxicos representa uma dificuldade para o tratamento de água. No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água utiliza o tratamento de ciclo completo, composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração, que são ineficientes para remover agrotóxicos, o que requer a adoção de tecnologias complementares de tratamento. A adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP e granular - CAG apresenta elevada eficiência para remover agrotóxicos de águas, devido à elevada capacidade de adsorção do material e por não gerar subprodutos. Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção dos agrotóxicos DIU e MET, por tratamento de ciclo completo sem e com adsorção em CAP e CAG, em escala de bancada. Para analisar os agrotóxicos em níveis de concentração na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , foi realizado o preparo de amostra em extração de fase sólido – SPE e implementada a análise por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas em série - UPLC-MS/MS. A água de estudo utilizada nos experimentos de tratabilidade foi coletada do rio Tibagi e fortificada com $1049,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e $67,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de MET. Foi utilizado como coagulante o cloreto de polialumínio e amostrados 14 CAPs e 7 CAGs. A condição de coagulação selecionada a partir do diagrama de coagulação foi a dosagem de 8 mg L^{-1} de Al e pH de 6,3. Nos ensaios de tratabilidade foram utilizados o CAP5 e o CAG5, que apresentaram elevados valores de número de iodo – NI e índice de azul de metileno – IAM. No experimento de tratabilidade por ciclo completo as amostras resultaram em remoções de 68,7% e 69,0% para o DIU e MET, respectivamente. Nos experimentos de ciclo completo associado à adsorção em CAP verificou-se que as dosagens de 40 e 80 mg L^{-1} , com tempo de contato de 30 min, não atenderam os limites máximos permitidos pela Portaria MS 2914/2011 para os dois compostos. Já na dosagem de 40 mg L^{-1} com tempo de contato de 60 min, resultou em remoções superiores de 98,6% para o DIU e 95,9% para o MET, com concentrações residuais de $15,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O experimento de tratamento por ciclo completo e seguido de adsorção em CAG com tempo de contato mínimo de 20 min apresentou elevada eficiência de adsorção, com remoção de 99,98% para o DIU e 94,4% para o MET, produzindo águas com residuais de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e $3,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de MET. Em relação às isotermas de adsorção segundo o modelo de Freundlich para o CAP5 e o CAG5, os valores de K_f para o DIU foram de 12,29 e 9,93, respectivamente, e para o MET os valores de K_f foram de 9,89 e 15,65, respectivamente.

Palavras-chave: Diuron. Metolacoloro. Tratamento de Água. Carvão Ativado. UPLC-MS/MS.

JURKEVICZ, Sarah Sasaki. **Diuron and metolachlor removal in waters by the treatment technique of complete cycle and adsorption in activated carbon.** 2017. 120 p. Dissertation (Master's Degree in Edifications and Sanitation Engineering) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

The superficial and underground water contamination with agrototoxics has become a growing issue of concern due to their generalized and indiscriminate use in order to increase the productivity agricultural areas. Among agrototoxics, diuron – DIU and metolachlor – MET are widely utilized as herbicides of pre and post emergency. Beyond the negative effects for the human health, the springs water contaminations by agrototoxics represents a difficulty for the water treatment. In Brazil, majority of the water treatment stations utilize the complete cycle treatment, composed by coagulation, flocculation, sedimentation and filtration, which are inefficient to remove agrototoxics, then requires the adoption of complementary treatment technologies. The adsorption in pulverized activated charcoal – CAP and granular – CAG presents high efficiency in removing agrototoxics from water, due to their high adsorption capacity and for without by-product formation. This work has as objective to evaluate the removal efficiency of the agrototoxics DIU and MET, by complete cycle treatment without and with adsorption in CAP and CAG, in stand scale. To analyze the agrototoxics in concentration levels on the order of $\mu\text{g L}^{-1}$ and ng L^{-1} , it was done the sample preparation in solid phase extraction – SPE and implemented the analysis by ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometer – UPLC-MS/MS. The water utilized in the experiments of treatability was collected from Tibagi river and fortified with $1049,0 \mu\text{g L}^{-1}$ of DIU and $67,6 \mu\text{g L}^{-1}$ of MET. It was utilized as coagulant the hidroxy-chloride of poli-alluminium and sampled 14 CAPs and 7 CAGs. The coagulation condition selected from the coagulation diagram was the dosage of 8 mg L^{-1} of Al and pH of 6,3. In the treatability tests were utilized CAP5 and CAG5, which presented high values of iodine number – IN and blue methylene index – BMI. In the experiments of complete cycle, associated to the adsorption in CAP it was observed that the dosages of 40 and 80 mg L^{-1} , with contact time of 30 min showed value above maximum limit allowed by the MS 2914/2011 ordinance for the two compounds. In the dosage of 40 mg L^{-1} with the contact time of 60 min, resulted in removals of 98,6% for DIU and 95,9% for MET, with residual concentrations of $15,2 \mu\text{g L}^{-1}$ and $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The experiment of treatment by complete cycle followed by CAG adsorption with minimum time of contact of 20 min showed a high efficiency of adsorption, with removal of 99,98% for DIU and 94,4% for MET, producing residual waters of $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ of DIU and $3,8 \mu\text{g L}^{-1}$ of MET. Regarding the adsorption isotherms according to the Freundlich model for CAP5 and CAG5, the Kf values for the DIU were 12.29 and 9.93, respectively, and for the MET the Kf values were 9.89 and 15.65, respectively.

Keywords: Diuron. Metolachlor. Water Treatment. Activated Charcoal. UPLC-MS/MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e insumos agrícolas no período de 2000 a 2014	17
Figura 2 - Representação esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos	22
Figura 3 – Fórmula estrutural do herbicida diuron	24
Figura 4 - Fórmula estrutural do herbicida metolaclo-ro	26
Figura 5 - Mapa do Paraná com a localização do Baixo Tibagi e Alto Tibagi	29
Figura 6 – Fluxograma do delineamento experimental considerando todos os experimentos realizados	44
Figura 7 – Esquema representativo das etapas da extração em fase sólida - SPE ..	46
Figura 8 - Equipamento jar-teste e sistema de filtros de areia	55
Figura 9 - Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo em escala de bancada / Experimento 3A	62
Figura 10 - Cromatograma típico do agrotóxico DIU em seu respectivo tempo de retenção	66
Figura 11 - Cromatograma típico do agrotóxico MET em seu respectivo tempo de retenção	67
Figura 12 - Curva analítica do analito DIU relacionando a área do pico com sua respectiva concentração	69
Figura 13 - Curva analítica do analito MET relacionando a área do pico com sua respectiva concentração	69
Figura 14 - Curva analítica para diferentes matrizes do analito DIU	76
Figura 15- Curva analítica para diferentes matrizes do analito MET	76
Figura 16 – Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min^{-1} em relação à turbidez / Experimento 1A	80
Figura 17 - Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min^{-1} em relação à cor aparente / Experimento 1A	80
Figura 18- Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento / Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo	82
Figura 19 – Concentração residual e remoção de DIU para os CAPs amostrados / Experimento 2A	85

Figura 20 – Concentração residual de DIU e valores de NI (a) e IAM (b) dos CAPs amostrados / Experimento 2A	86
Figura 21 - Concentração residual e remoção de MET para os CAPs amostrados / Experimento 2A	86
Figura 22 - Concentração residual de MET e os valores de IAM e NI dos CAPs amostrados / Experimento 2A	87
Figura 23 - Concentração residual de DIU em AE3 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento 2B.....	89
Figura 24 - Concentração residual de MET em AE4 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento 2B.....	89
Figura 25 - Concentração residual dos herbicidas DIU e MET em AE1 para diferentes dosagens de CAP5 / Experimento 2B complementar	90
Figura 26 - Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP5 / Experimento 2C - Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP	93
Figura 27 - Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG5 / Experimento 3B - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG.....	97
Figura 28 – Isotermas de adsorção dos analitos DIU e MET para o CAP5 / Experimento 4A	99
Figura 29- Isotermas de adsorção dos analitos DIU e MET para o CAG5 / Experimento 4B	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da área colhida, produção, rendimento, participação e colocação.....	18
Tabela 2 – Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que os agrotóxicos pertencem.....	20
Tabela 3- Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	21
Tabela 4- Principais características físico-químicas do diuron	25
Tabela 5 - Principais características físico-químicas do metolaclopro	27
Tabela 6 - Técnicas de tratamento para remoção de agrotóxicos em água	37
Tabela 7 - Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química das águas de estudo e das amostras após tratamento.....	53
Tabela 8 - Parâmetros operacionais utilizados no ensaio de ciclo completo em jarreste.....	54
Tabela 9 - Caracterização dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI, Índice de Fenol – IF e Índice de Azul de Metileno – IAM	57
Tabela 10 - Caracterização preliminar dos CAGs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI e Índice de Azul de Metileno – IAM.....	61
Tabela 11 - Parâmetros instrumentais otimizados no equipamento de UPLC-MS/MS para os analitos DIU e MET	67
Tabela 12 - Parâmetros de linearidade para os analitos DIU e MET	68
Tabela 13 - Limite de detecção do método analítico para os analitos DIU e MET	70
Tabela 14 - Limite de quantificação do método analítico para os analitos DIU e MET	70
Tabela 15 – Precisão intracorrída e intercorrída do método analítico para os analitos DIU e MET	71
Tabela 16 – Precisão intracorrída e intercorrída do ensaio de recuperação, para os analitos DIU e MET	73
Tabela 17 – Recuperação dos analitos DIU e MET.....	74
Tabela 18 - Efeito matriz da água superficial e da água tratada para os	75
Tabela 19 – Análise de diferentes agrotóxicos realizada para o rio Tibagi	77
Tabela 20 - Parâmetros de caracterização da água de estudo	79

Tabela 21 - Características da água AE1 antes e após tratamento e % de remoção / Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo	83
Tabela 22 - Características da água AE1 antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP e % de remoção / Experimento 2C - Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP	94
Tabela 23 - Área de pico correspondente ao residual de DIU ao longo do tempo para os CAGs amostrados / Experimento 3A	96
Tabela 24 - Área de pico correspondente ao residual de MET ao longo do tempo para os CAGs amostrados / Experimento 3A	96
Tabela 25 - Características da água AE1 antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG e % de remoção / Experimento 3B - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG.....	98
Tabela 26 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de DIU e MET residuais para o CAP5 / Experimento 4A	100
Tabela 27 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de DIU e MET residuais para o CAG5 / Experimento 4B.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE1	Água de Estudo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CL50	Concentração Letal
DL50	Dose Letal
DIU	Diuron
DPR	Desvio Padrão Relativo
ETA	Estações de Tratamento de Água
SPE	Extração em Fase Sólida
IAM	Índice Azul de Metileno
IF	Índice de Fenol
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JIS	Japanese Industrial Standard
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MET	Metolacoloro
MS	Ministério da Saúde
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NI	Número de Iodo
PAC	Cloreto de polialumínio
VMP	Valor Máximo Permitido
UPLC-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas em Série

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	14
2.	OBJETIVO.....	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	PRODUÇÃO AGRÍCOLA E AGROTÓXICOS.....	17
3.2	AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE.....	21
3.3	DIURON.....	23
3.4	METOLACLORO.....	25
3.5	LEGISLAÇÃO	27
3.6	BACIA DO RIO TIBAGI.....	28
3.7	TRATAMENTO DE ÁGUAS POR CICLO COMPLETO.....	30
3.7.1	Coagulação e Floculação.....	30
3.7.2	Decantação e Filtração rápida.....	32
3.8	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	32
3.8.1	Isotermas.....	34
3.8.2	Carvão Ativado Pulverizado e Granular.....	36
3.9	VALIDAÇÃO DO METODO CROMATOGRÁFICO	37
3.9.1	Seletividade, linearidade e faixa de aplicação	38
3.9.2	Precisão.....	39
3.9.3	Exatidão.....	40
3.9.4	Limite de detecção e quantificação	41
3.9.5	Robustez.....	41
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.2	PREPARO DE AMOSTRAS POR EXTRAÇÃO/CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	45
4.3	IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS	46
4.4	PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS.....	47

4.4.1	Linearidade.....	47
4.4.2	Limites de Detecção – LD e de Quantificação – LQ.....	48
4.4.3	Precisão.....	49
4.4.4	Exatidão	50
4.4.5	Efeito matriz	51
4.5	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI.....	51
4.6	EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE	52
4.6.1	Caracterização da água bruta do rio Tibagi	52
4.6.2	Experimento 1A – Determinação das condições de coagulação	53
4.6.3	Experimento 1B – Tratamento por ciclo completo	54
4.6.4	Amostragem e caracterização dos carvões ativados pulverizados.....	56
4.6.5	Experimento 2A – Seleção do CAP para remoção dos herbicidas DIU e MET	57
4.6.6	Experimento 2B – Determinação das condições de adsorção para aplicação do CAP selecionado.....	58
4.6.7	Experimento 2C – Tratamento por ciclo completo e adsorção com CAP	59
4.6.8	Amostragem e caracterização dos carvões ativados granulares - CAG.....	60
4.6.9	Experimento 3A – Seleção do CAG para remoção dos herbicidas DIU e MET	61
4.6.10	Experimento 3B – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG	62
4.7	EXPERIMENTO 4 - CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA.....	63
4.7.1	Experimento 4A - Isoterma de adsorção CAP selecionado	63
4.7.2	Experimento 4B - Isoterma de adsorção CAG selecionado.....	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS	66
5.1.1	Linearidade.....	68
5.1.2	Limites de Detecção - LD e de Quantificação – LQ	69
5.1.3	Precisão.....	71

5.1.4	Exatidão	73
5.1.5	Efeito matriz	75
5.2	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI.....	77
5.3	EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE	78
5.3.1	Caracterização da água bruta do rio Tibagi	78
5.3.2	Experimento 1A – Determinação das condições de coagulação	79
5.3.3	Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo.....	81
5.3.4	Experimento 2A – Seleção do CAP para remoção dos herbicidas DIU e MET	84
5.3.5	Experimento 2B – Determinação das condições de adsorção para aplicação do CAP selecionado.....	88
5.3.6	Experimento 2C – Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP.....	91
5.3.7	Experimento 3A – Seleção do CAG para remoção dos herbicidas DIU e MET	95
5.3.8	Experimento 3B – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG	97
5.4	EXPERIMENTO 4 - CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA.....	99
5.4.1	Experimento 4A - Isoterma de adsorção com CAP selecionado.....	99
5.4.2	Experimento 4B - Isoterma de adsorção com CAG selecionado	101
6.	CONCLUSÕES	104
	RECOMENDAÇÕES.....	106
	BIBLIOGRAFIA	107
	APÊNDICES	115
	Apêndice A – Curva de calibração analisadas em triplicatas, em dois dias diferentes, para o analito diuron – DIU.....	116
	Apêndice B – Curva de calibração analisadas em triplicatas, em dois dias diferentes, para o analito metolacoloro – MET	117

Apêndice C – Ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE para o herbicida DIU	118
Apêndice D – Ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE para o herbicida MET	119
Apêndice E – Ensaio de efeito matriz para os herbicidas DIU e MET	120

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produtividade agrícola tem crescido anualmente, sobretudo a partir da revolução verde em 1950, caracterizada pela introdução tecnológica no campo, com o uso de novas sementes e a intensiva utilização de fertilizantes e agrotóxicos. Desde 2009, o Brasil é considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos (BRASIL, 2013) e tem apresentado aumento gradativo nos últimos anos (IBAMA, 2014).

As áreas agrícolas devido ao uso intensivo de agrotóxicos e fertilizantes são consideradas fontes de poluição difusa, que podem resultar na contaminação de águas superficiais e subterrâneas, devido principalmente à ocorrência de lixiviação e carreamento superficial. No ambiente aquático parte dessas substâncias são degradadas, mas parte permanece disponível podendo causar impactos negativos à biota e à saúde humana. Entre os efeitos sobre a saúde humana destacam-se os problemas no sistema nervoso central, sistema reprodutivo, desregulação endócrina e desenvolvimento de câncer (BRASIL, 2013).

A detecção dos agrotóxicos em águas tem sido cada vez mais frequente e em geral, em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (DORES et al., 2006; TODESCHINI, 2013; MONTAGNER et al., 2014; USEPA, 2003). Para que a população não seja prejudicada com a ingestão dos agrotóxicos, as águas destinadas ao abastecimento público devem atender aos padrões de potabilidade estabelecida pela Portaria MS 2914/2011, que dispõe uma lista de 27 agrotóxicos, entre eles o diuron e o metolaclopro cujos valores máximos permitidos são 90 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

No Brasil 69% das águas de abastecimento são tratadas pela técnica de tratamento convencional de ciclo completo (IBGE, 2011). No entanto, vários estudos relatam a baixa eficiência de remoção dos agrotóxicos pela técnica de tratamento de ciclo completo. (PASCHOALATO et al., 2008; VOLTAN, 2014; MILTNER et al, 1989). Em virtude disso, há a necessidade de adaptação dos sistemas de tratamento existentes ou adoção de tecnologias complementares e específicas para assegurar a produção de água com qualidade compatível à Portaria MS 2914/2011 e segura para consumo humano (BRASIL, 2013).

Dentre as tecnologias disponíveis, tem-se a adsorção em carvão ativado, que apresenta elevada eficiência para remoção de vários microcontaminantes orgânicos, com a vantagem de não formar subprodutos (MARGOT et al., 2013; VOLTAN et al., 2016; CÁMARA et al., 2008; DI BERNADO, DANTAS 2005; COELHO et al., 2012).

A Bacia do rio Tibagi localizada no estado do Paraná possui uma população de 1.316.012 habitantes, entre os diversos usos da Bacia, o principal uso é para suprir a demanda do abastecimento público de água (SEMA, 2010). O rio Tibagi é o principal manancial de abastecimento da cidade Londrina, responsável por 63,5% do abastecimento público de água (PMSB, 2015).

Tendo em vista que o Paraná é um dos maiores produtores de grãos do país, o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do país, e que o tratamento convencional utilizado nas estações de tratamento de água não é eficaz na remoção dessas substâncias, é necessário estudar técnicas complementares, que garantam a produção de águas para abastecimento público dentro dos limites da Portaria MS 2914/2011.

Desta forma, o presente estudo visou avaliar a eficiência de remoção dos herbicidas diuron e metolaclopro pela técnica de tratamento de água de ciclo completo associada à adsorção em carvão ativado pulverizado e granular.

2. OBJETIVO

Avaliar a remoção dos herbicidas diuron e metolacoloro em águas por tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, em escala de bancada, visando o abastecimento humano.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar um método analítico cromatográfico para análise dos agrotóxicos estudados;
- Avaliar a remoção dos herbicidas diuron e metolacoloro pelas técnicas de tratamento em escala de bancada de:
 - ✓ Ciclo completo;
 - ✓ Ciclo completo com adsorção em Carvão Ativado Pulverizado - CAP;
 - ✓ Ciclo completo seguida de adsorção em Carvão Ativado Granular - CAG, como pós-tratamento.
- Elaborar as isotermas de adsorção para o CAP e CAG selecionados.

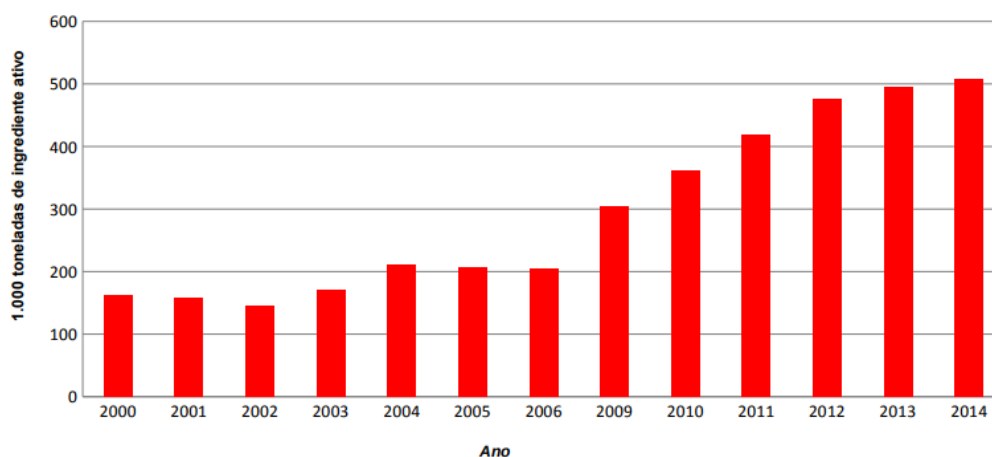
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PRODUÇÃO AGRÍCOLA E AGROTÓXICOS

O desenvolvimento da agricultura brasileira nas duas últimas décadas esteve relacionado ao aumento da área cultivada e da produtividade. Em 2017 foram plantados 74,7 milhões de hectares (IBGE, 2017). O agronegócio tem significativa participação na economia do país e foi responsável em 2015, por 21,5% do total do Produto Interno Bruto – PIB e por 49,9% das exportações brasileiras (MAPA, 2016).

O crescimento da produtividade está diretamente ligado ao uso de fertilizantes e agrotóxicos (ZOBY, 2008). Desde 2008 o Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Segundo o último boletim do IBAMA (2014), foram comercializados no país 508,6 mil ton de agrotóxicos e afins em 2014. Dentre as classes de agrotóxicos mais utilizados destacam-se a dos herbicidas (57,99%), seguido dos inseticidas (12,30%) e dos fungicidas (10,62%) (IBAMA, 2014). Observa-se na Figura 1 que o consumo de agrotóxicos e insumos agrícolas têm crescido anualmente, sobretudo nos últimos 6 anos no qual o consumo foi duplicado.

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e insumos agrícolas no período de 2000 a 2014



Fonte: IBAMA (2014)

Entre os fatores que contribuem para o grande consumo de agrotóxicos no Brasil, estão o clima e o sistema de plantio direto. Os países de clima tropical não possuem inverno rigoroso, portanto o controle natural para redução de pragas é menor do que em climas temperados. A adoção do sistema de

plantio direto realizado desde 1970, com crescente adesão pelos agricultores, embora traga benefícios como menor taxa de erosão em terrenos com baixo declive, corrobora para o aumento da demanda de herbicidas para a dessecação e pré-semeadura (AGNOL, 2017).

O Paraná-PR é um dos maiores produtores nacionais de grãos segundo o Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES (2014). Entre as principais culturas agrícolas plantadas no Estado estão o trigo, soja, milho, cana-de-açúcar e café (IPARDES, 2014). A Tabela 1 mostra a área de cultivo, a porcentagem de produção de algumas culturas do estado em relação ao país e a colocação do estado em relação à produção no país, referente ao ano de 2015.

Tabela 1 - Evolução da área colhida, produção, rendimento, participação e colocação

Cultura Agrícola	Paraná		Comparativo	
	Área (ha)	Produção (t)	% Produção PR/BR	Colocação PR/BR
Café	43.479	77.441	2,93	6 ^a
Cana-de-açúcar	672.308	50.791.057	6,78	4 ^a
Milho	2.470.490	16.207.652	19	2 ^a
Soja	5.247.032	17.261.788	17,71	2 ^a
Trigo	1.346.150	3.284.761	59,63	1 ^a

Fonte: MA/SUPLAN-EAGRI(1970/1972), IBGE (Prod. Agrícola Municipal); SEAB/DERAL (2015)

O consumo de agrotóxicos no Paraná aumentou 20,3% entre 2008 e 2011, atingindo um total de 96,1 mil ton, que corresponde a uma média de 9,6 kg de agrotóxicos/hectare/ano (IPARDES, 2014). Desde 2009 o Paraná é o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do Brasil, sendo menor apenas do que os Estados do Mato Grosso e de São Paulo (IBAMA, 2014).

Os agrotóxicos são definidos segundo a Lei Federal nº 7.802 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074 de janeiro de 2002, como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos e biológicos, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de protegê-las da ação de seres vivos considerados nocivos. Também são considerados agrotóxicos as substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento de plantas.

A Tabela 2 apresenta um sumário dos principais agrotóxicos utilizados mundialmente, de acordo com o tipo de praga que controla e com o grupo químico a que pertencem.

Tabela 2 – Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que os agrotóxicos pertencem

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos
Inseticidas	Inorgânicos	Fosfato de alumínio
	Extratos Vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin(*), DDT(*), BHC(*)
	Organofosforados	Paration, Malation
	Carbamatos	Carbofuranos
	Piretróides sintéticos	Deltametrina
	Neonicotinóides	Imidacloprido
	Microbiais	Bacillus thuringiensis
	Fenilpirazóis	Fipronil
Fungicidas	Inorgânicos	Calda Bordalesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb, Tiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercúris	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicina
	Trifenil estânico	Brestam
	Compostos Formilamina	Triforina
	Fentalamidas	Captafol
Herbicidas	Triazóis	Tebuconazol
	Inorgânicos	Cloreto de sódio
	Uréia	Diuron
	Fenoxiacéticos	2,4-D
	Carbamatos	Profam
	Dipiridilos	Paraquat
	Cloroacetanilida	Metolaclo
	Benzonitrilas	Bromoxinil
	Glifosato	Glifosato
Desfoliantes	Isoxazolidinona	Clomazona
	Dipiridios	Paraquat
Fumigantes	Dinitrofenóis	Dinoseb
	Hidrocarbonetos halogenados	Brometo de metila
Rodenticidas	Geradores de metilisocianato	Formaldeídos
	Hidroxicumarinas	Sulfato de cobre
Moluscocidas	Indationas	Fenil-metil-pirozolona
	Inorgânicos (aquáticos)	Sulfato de cobre
Nematicidas	Carbamatos (terrestres)	Aminocarb
	Hidrocarbonetos halogenados	Dicloropropeno
Acaricidas	Organofosforados	Diclofention
	Organofosforados	Cicofol
	Dinitrofenóis	Dinocap

(*) - Agrotóxicos proibidos no Brasil e no mundo

Fonte: adaptado de Peres (2003)

Os agrotóxicos também são classificados do ponto de vista de seus efeitos toxicológicos agudos segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, conforme Tabela 3.

Tabela 3- Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe	Toxicidade	Cor indicada na embalagem
I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha
II	Altamente tóxico	Faixa vermelha
III	Moderadamente tóxico	Faixa amarela
IV	Pouco tóxico	Faixa azul
V	Improvável de causar dano agudo	Faixa azul
VI	Não classificado (*)	Faixa verde

(*) – produtos de origem biológica que são dispensados da apresentação de estudos toxicológicos, conforme legislação específica
 Fonte: adaptado ANVISA (2016)

A classificação toxicológica dos agrotóxicos é realizada em função de estudos toxicológicos com exposição oral, dérmica e inalatória para determinar a concentração letal mediana - CL50, e a dose letal mediana - DL50, que expressa a quantidade em mg do composto tóxico por quilo de peso corporal necessário para produzir efeitos letais a 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto.

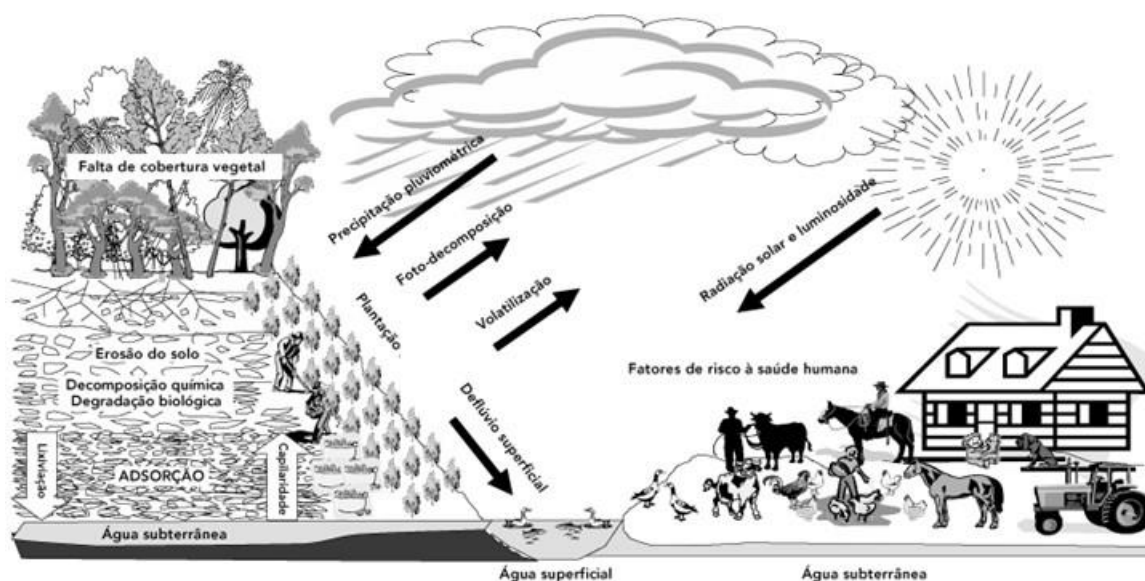
Entre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes do consumo de água contaminada por agrotóxicos já identificados, destacam-se os problemas no sistema nervoso central, no fígado, no sistema cardiovascular e reprodutivo, com evidências de desregulação endócrina, problemas nos olhos, rins, baço, anemia e aumento do risco de desenvolvimento de câncer (BRASIL, 2013).

3.2 AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE

As áreas agrícolas favorecem a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por fontes de poluição difusas decorrentes do uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos visando o aumento da produtividade no campo (DANTAS et al., 2009). Após a aplicação dos agrotóxicos nas plantas e no solo, os mesmos são submetidos a uma série de processos físicos, químicos e biológicos que podem resultar na degradação e/ou transporte dessas substâncias pela atmosfera, solo, plantas e organismos, tendo como destino

final a água. Os processos e mecanismos de transporte dos agrotóxicos no meio ambiente são ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos



Fonte: Adaptado de VEIGA et al. (2006)

O destino dos agrotóxicos no ambiente é conduzido por processos de retenção (a sorção e adsorção em solo e na matéria orgânica), de transformação (degradação química e biológica), e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) (EMBRAPA, 2004). Entre os processos de transporte, a lixiviação e o carreamento superficial são os principais responsáveis pela dispersão do poluente no meio ambiente. A lixiviação dos agrotóxicos juntamente com a água que alimenta os lençóis freáticos e os aquíferos contribui para a contaminação das águas subterrâneas. E o carreamento superficial das partículas de solo erodidas ou em suspensão com agrotóxicos adsorvidos favorecem a contaminação das águas superficiais. Além desses processos, pode ocorrer o transporte do agrotóxico para a atmosfera por meio da volatilização e a perda por deriva para áreas vizinhas (EMBRAPA, 2004).

Quando os agrotóxicos entram no ambiente aquático, estes são expostos à diferentes processos físicos (volatilização, sedimentação e ressuspensão), químicos (fotólise e sorção-dessorção) e microbianos (biodegradação, bioacumulação e biotransformação). Os dois processos mais significativos no

destino dos agrotóxicos no meio aquático são os processos de sorção-dessorção e biodegradação, ambos fortemente influenciados pela presença de sedimento no leito dos rios (HOLVOET et al., 2007).

Vários trabalhos têm relatado a presença de agrotóxicos no meio aquático. Dores et al. (2006) estudou a presença de diversos agrotóxicos na água subterrânea utilizada para consumo humano. A autora constatou a presença de alguns herbicidas na região de Primavera do Leste (MT), em áreas sob cultivo intensivo de soja, milho e algodão. Dentre os herbicidas, a contaminação mais alta foi do metolaclo (1,732 $\mu\text{g L}^{-1}$) em água de poço.

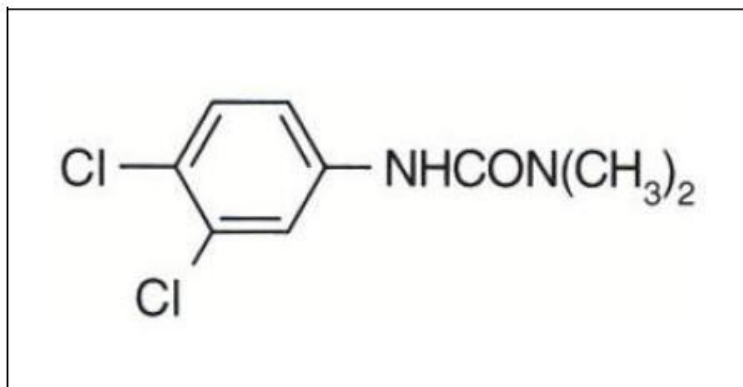
Montagner et al. (2014) avaliou a presença de 12 agrotóxicos em água potáveis de 9 cidades e em águas superficiais de 13 rios do Estado de São Paulo. O estudo demonstrou que as águas apresentaram contaminação pelos agrotóxicos carbendazim e atrazina, que foram detectados com maior frequência e concentração com valores máximos para carbendazim de 781 ng L^{-1} e para atrazina de 293 ng L^{-1} .

Todeschini (2013) avaliou a presença de 4 agrotóxicos nas águas do rio São Sepé e na água tratada do município de São Sepé no Rio Grande do Sul, tendo o agrotóxico clomazona apresentado a maior concentração nas águas superficiais (19,03 ng L^{-1}) e na água potável (13,08 ng L^{-1}).

3.3 DIURON

O diuron é um herbicida sistêmico, do grupo químico das uréias. Seu nome segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC é 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia, e sua fórmula bruta: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (ANVISA, 2003a). A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural da molécula de diuron.

Figura 3 – Fórmula estrutural do herbicida diuron



Fonte: ANVISA (2003a)

O diuron é facilmente retirado do solo pelo sistema radicular das plantas e transportado pelo xilema para o caule e folhas. Este agrotóxico atua na inibição da fotossíntese, limitando a produção de compostos de alta energia como o trifosfato de adenosina - ATP utilizado em vários processos metabólicos, resultando na secagem das plantas (MONCADA, 2017).

De acordo com a classificação toxicológica da ANVISA (2003a) o diuron é um agrotóxico classe III, considerado moderadamente tóxico. O diuron apresentou baixa toxicidade aguda para estudos realizados com ratos, em que foram avaliados a exposição oral, dérmica e de inalação. O valor de DL50 para exposição oral foi de 4721 mg kg⁻¹; para a exposição dérmica o valor de DL50 foi superior a 2000 mg kg⁻¹, e o valor de CL50 para a toxicidade de inalação foi superior de 7,1 mg L⁻¹ (USEPA, 2003).

Segundo estudos ecotoxicológicos realizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (2003), o diuron é moderadamente tóxico para a maioria dos animais aquáticos, incluindo trutas-arco-íris, *bluegill sunfish*, pulga de água, salmão listrado, ostra oriental e camarrão marrom. No entanto, é altamente tóxico para os organismos *cutthroat trout* e *scuds*. A toxicidade varia de acordo com o organismo testado. Para o microcrustáceo *Daphnia magna* a concentração letal – CL50_{48h} calculada para a toxicidade aguda foi de 0,16 mg L⁻¹; para peixes *Oncerynchus clarki* e *Pimephales promelas* a CL50_{96h} foi de 0,71 e 14 mg L⁻¹, respectivamente.

O coeficiente de adsorção no solo - Koc relativamente baixo do diuron (Koc= 418 a 560) indica uma baixa tendência de adsorção nos solos e sedimentos, e conseqüentemente uma maior tendência de mobilidade para as

águas subterrâneas e superficiais. No ambiente aquático, o tempo de meia vida do diuron estimado para a degradação por hidrólise é de 1490 dias e para a fotocátalise o tempo de meia vida estimado é de 43 a 2180 dias, um tempo relativamente longo. Portanto, o diuron pode ser facilmente carregado para as águas superficiais e lixiviado para as águas subterrâneas, apresentando persistência no ambiente aquático (MONCADA, 2017).

O principal subproduto de degradação do diuron é o 3,4-dicloroanilina, este metabólito pode ser ainda metabolizado em um derivado do azobenzeno. A solubilidade em água é de 42 mg L⁻¹ a 25°C e a área molecular 0,75 nm² molécula⁻¹ (CÂMARA et al, 2008).

Segundo a ANVISA (2003a) o diuron é indicado para aplicação pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de cana-de-açúcar, citros, café, abacaxi, videira, cacau, banana, alfafa e seringueira. É indicado como dessecante da cultura de algodão. É também indicado para aplicação em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de milho, soja e trigo.

O diuron está entre os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2014. O Paraná é o segundo maior consumidor nacional de diuron, perdendo apenas para o estado de São Paulo. Em 2014 foram comercializados 1,3 mil ton do princípio ativo (IBAMA, 2014).

As principais características físico-químicas do diuron são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Principais características físico-químicas do diuron	
Propriedade físico-químicas	
Massa molecular (g mol ⁻¹)	233,1
Solubilidade em água mg L ⁻¹ (25°C)	36,4
Ponto de fusão (°C)	158
Pressão de vapor (mm Hg, 25°C)	6,90 10 ⁻⁸
Meia vida em água (dias, pH 5,0)	1490

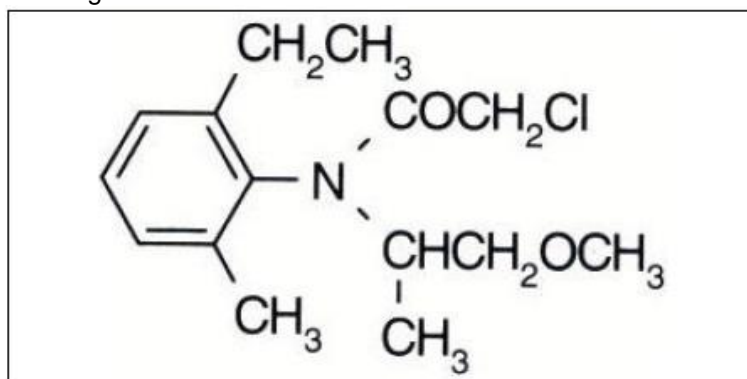
Fonte: Adaptado MONCADA (2017)

3.4 METOLACLORO

O metolacoloro - MET denominado pela IUPAC como 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metox-1-metiletil) acetamida, tem como fórmula empírica C₁₅H₂₂ClCO₂. O metolacoloro pertence ao grupo químico das cloroacetanilidas, e

é um herbicida de amplo espectro. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 4 (ANVISA, 2003a).

Figura 4 - Fórmula estrutural do herbicida metolacloro



Fonte: ANVISA (2003a)

De acordo com a classificação toxicológica da ANVISA (2003a) o metolacloro é um agrotóxico classe III, moderadamente tóxico. Os estudos de toxicidade realizados para o metolacloro demonstraram baixo nível de toxicidade aguda para os ensaios de exposição oral, dérmica e de inalação. A toxicidade oral realizada com ratos apresentou DL50 de 2780 mg kg⁻¹, valor de DL50 para exposição dérmica realizada em coelhos de 10000 mg kg⁻¹ e toxicidade por inalação realizada com ratos o valor de DL50 superior a 1,75 mg L⁻¹ (USEPA, 1995).

O metolacloro atua como inibidor de crescimento das ervas daninhas, evitando a síntese de clorofila, proteínas, ácidos graxos e lipídeos (RIVARD, 2003).

Os ensaios de ecotoxicidade aguda realizados para invertebrados de água doce mostraram que o metolacloro é ligeiramente tóxico, o CL50_{48h} para o organismo *Daphnia magna* foi de 25,1 mg L⁻¹. Para os organismos vertebrados aquáticos das espécies truta arco-íris, *bluegill sunfish* e *Channel catfish*, o metolacloro foi considerado moderadamente tóxico para exposições agudas, os valores de CL50_{96h} variaram de 2,0 a 15,0 mg L⁻¹ (RIVARD, 2003).

O coeficiente de adsorção no solo - Koc do metolacloro (Koc= 200) indica uma baixa tendência de adsorção nos solos e sedimentos, somada á elevada solubilidade em água (530 mg L⁻¹ a 20°C) do composto, resultam no alto potencial de mobilidade do metolacloro para as águas subterrâneas e superficiais. No ambiente aquático, o tempo de meia vida do metolacloro por

hidrólise estimado é superior a 200 dias e para a fotocatalise o tempo de meia vida estimado é de 8 a 37 dias, um tempo relativamente curto se comparado com o diuron. Portanto, o metolaclo-ro apresenta maior tendência de mobilidade para ambientes aquáticos se comparado com o diuron, no entanto é menos persistente no ambiente aquático (RIVARD, 2003).

O metolaclo-ro é indicado para aplicação pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de milho e soja (ANVISA, 2003a), porém, não consta na lista de boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos do IBAMA.

As principais características físico-químicas do metolaclo-ro são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais características físico-químicas do metolaclo-ro

Propriedade físico-químicas	
Massa molecular (g mol ⁻¹)	283,46
Solubilidade em água mg L ⁻¹ (20°C)	530
Pressão de vapor (mm Hg, 20°C)	1,3 10 ⁻⁵
Meia vida em água (dias, pH 1,0 a 9,0)	>200

Fonte: Adaptado RIVARD (2003)

3.5 LEGISLAÇÃO

No Brasil a Portaria do Ministério da Saúde n° 2914, de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de qualidade. A portaria estabelece o valor máximo permitido - VMP para 64 substâncias, sendo 27 agrotóxicos. Para os herbicidas diuron e metolaclo-ro o VMP é de 90 e 10 µg L⁻¹, respectivamente.

O valor da concentração limite permitido para cada agrotóxico na água tratada destinada ao consumo humano varia de país para país. No Canadá, o padrão de qualidade de água potável estabelece um VMP para os agrotóxicos diuron e o metolaclo-ro de 50 µg L⁻¹ para os dois herbicidas (CANADA, 2017). Já na União Europeia, a norma de qualidade para água tratada é mais restritiva, determina que a soma das concentrações de todos os agrotóxicos não deve ser superior a 0,5 µg L⁻¹, e o VMP individual para cada agrotóxico

(incluindo seus metabolitos e produtos de degradação e de reação) não deve ser superior a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (UNIÃO EUROPEIA, 2006).

Com relação à presença de agrotóxicos nos corpos de água, a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, que classifica os corpos de água e estabelece padrões de qualidade de água para cada classe, determina o VMP para o herbicida metolacloro de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para corpos de água doce enquadradas na classe I, nenhuma menção é feita para o diuron. Segundo a norma da União Europeia sobre qualidade de águas superficiais, o valor do limite permitido para o herbicida diuron é de $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$, nenhuma menção é feita para o metolacloro (UNIÃO EUROPEIA, 2008).

3.6 BACIA DO RIO TIBAGI

A Bacia do Rio Tibagi possui uma extensão de 550 km, com uma área de 24713 km², nasce a 1100 m de altitude nos Campos Gerais, entre os municípios de Palmeira e Ponta Grossa, e tem sua foz na margem esquerda do Rio Paranapanema, entre o estado do Paraná e São Paulo a 296 m de altitude. As águas do Rio Tibagi são formadas por 86% de mananciais superficiais e 14% de mananciais subterrâneos (SEMA, 2010). A Bacia do Tibagi é dividida em duas Unidades Hidrográficas de Gestão de Recursos Hídricos, o Alto Tibagi e o Baixo Tibagi. O município de Londrina-PR esta localizado no Baixo Tibagi conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Mapa do Paraná com a localização do Baixo Tibagi e Alto Tibagi



Fonte: Adaptado SEMA (2010)

A Bacia do Tibagi possui uma população urbana de 1.316.012 habitantes, o índice de atendimento para abastecimento público de água é de 99%, e recebe 59% dos efluentes domésticos. As principais utilizações dos recursos da Bacia são para suprir o abastecimento público (38%), uso industrial (37%), uso agrícola (18%), setor pecuário (7%) e setor de mineração (<1%) (SEMA, 2010).

Segundo SEMA (2010) as principais fontes potenciais de contaminação da água no Baixo Tibagi em usos rurais estão relacionadas à contaminação por transporte pluvial agrícola, e em áreas urbanas, devido ao déficit de infraestrutura como sistemas de drenagem e tratamento de efluente doméstico. Já no Alto Tibagi o potencial de poluição agrícola é maior devido a grande comercialização de agrotóxicos na região e também devida à falta de infraestrutura urbana.

O monitoramento da qualidade da água da Bacia do Rio Tibagi é realizado pelo Instituto das Águas do Paraná - IAP, que avalia o resultado obtido de 16 estações de coleta de amostras. A maioria dos pontos amostrados resultou em águas de boa qualidade, não apresentando nenhuma restrição para o abastecimento humano (SEMA, 2010).

Segundo o Plano Municipal de Saneamento Básico – PMSB (2015) de Londrina, o rio Tibagi é o principal manancial superficial de abastecimento da cidade, sendo responsável por 63,5% do abastecimento público de água.

3.7 TRATAMENTO DE ÁGUAS POR CICLO COMPLETO

O tratamento de água para abastecimento público tem como objetivo atingir os parâmetros de potabilidade, para que água distribuída não ofereça riscos sanitários à população. Na Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011) são estabelecidos os valores máximos permitidos para vários contaminantes orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes na água potável. As estações de tratamento de água - ETAs devem buscar alternativas técnicas que possibilitem no mínimo a produção de água que atenda as especificações da referida Portaria (HELLER, PÁDUA, 2010).

No Brasil, a técnica de tratamento de água mais utilizada nas ETAs é denominada tratamento convencional ou de ciclo completo, embora existam outras técnicas, como a filtração lenta, a filtração direta e a filtração em membrana, que são aplicados em ETAs de menor escala (HELLER, PÁDUA, 2010). Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada em 2008 (IBGE, 2011), no Brasil mais de 69% do volume de água tratada e distribuída era decorrente do tratamento do tipo convencional, composto pelos processos de floculação, decantação, filtração e desinfecção.

A água bruta contém diferentes impurezas, tais como partículas coloidais e dissolvidas, substâncias húmicas, e organismos. Essas partículas apresentam carga superficial negativa, repelindo uma às outras. Para que as impurezas sejam removidas do meio líquido é necessário alterar algumas características do meio e conseqüentemente das partículas, por coagulação e floculação, a fim de promover sua remoção por sedimentação e filtração (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

3.7.1 Coagulação e Floculação

A coagulação é um processo físico-químico de desestabilização das partículas coloidais e suspensas, empregando geralmente sais de ferro e de

alumínio, que alteram a força iônica do meio. A conjugação entre o coagulante, a água e as partículas ocorrem em poucos segundos, e são resultantes de dois fenômenos. O primeiro é essencialmente químico, consiste na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva resultantes das reações do coagulante em contato com a água, depende da concentração do metal e pH final da mistura. O segundo fundamentalmente físico consiste no transporte das espécies hidrolisadas, que entram em contato com as impurezas presentes na água, formando aglomerados maiores que podem ser removidos pelo processo de sedimentação ou flotação. O processo de coagulação em ETAs é realizado em unidades de mistura rápida, que podem ser hidráulicas, mecânicas ou especiais (DI BERNADO, SABOGAL, 2008).

Existem quatro mecanismos de coagulação, que atuam de modo individual ou combinado, sendo eles: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura, adsorção e formação de pontes de hidrogênio. Nas ETAs de ciclo completo, a coagulação ocorre predominantemente nos mecanismos de varredura e neutralização de carga (DI BERNADO, SABOGAL, 2008).

Ensaio específicos de coagulação para cada água são fortemente recomendados, tendo como resultado, a condição de coagulação: dosagem de coagulante e o pH de mistura. Os diagramas de coagulação podem ser obtidos pela execução de ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Pavanelli (2001) concluiu que o diagrama é uma ferramenta útil para definir melhores regiões apropriadas de remoção dos parâmetros considerados, podendo reduzir o consumo de produtos químicos.

A floculação é a operação que ocorre após a mistura rápida, a agitação é relativamente lenta, para promover a aglutinação das partículas desestabilizadas, resultando em partículas maiores e ou mais densas denominadas flocos, que podem ser removidas nas unidades seguintes.

A floculação pode ser realizada com misturadores hidráulicos e mecânicos. A escolha do tipo de sistema de floculação depende principalmente da qualidade da água bruta, mecanismo de coagulação, tamanho das unidades da estação, existência de pessoal qualificado para operação e manutenção, e do regime de funcionamento da ETA (DI BERNADO, SABOGAL, 2008).

3.7.2 Decantação e Filtração rápida

A sedimentação é o fenômeno físico, na qual a ação da gravidade promove o movimento descendente das partículas com maior massa específica do que o meio líquido. A sedimentação das partículas promove a separação da fase sólida e líquida, propiciando a clarificação do meio líquido. Os decantadores convencionais consistem em grandes tanques retangulares com escoamento horizontal, podendo ter remoção mecanizada ou manual de lodo.

Na etapa de filtração são removidas as partículas suspensas e coloidais além de microrganismos presentes na água que escoam através de um meio poroso que compõe o filtro. A filtração é o processo final de remoção de impurezas realizado na ETA, por isso, é considerada a responsável pela produção de água com qualidade condizente com o padrão de potabilidade (DI BERNADO, SABOGAL, 2008).

Nas unidades de filtração as impurezas (partículas suspensas e coloidais) ficam retidas ao longo do meio filtrante, por isso, após um determinado tempo de funcionamento, os filtros devem ser lavados, para garantir a eficiência do processo. Geralmente, a lavagem é realizada pela introdução de água no sentido ascensional com velocidade relativamente alta para promover a fluidificação parcial do meio granular e liberar as impurezas contidas no meio filtrante (DI BERNADO, SABOGAL, 2008).

No Brasil é utilizado quase que exclusivamente meios filtrantes constituídos por areia, denominados filtros de areia de camada simples, ou constituídos por areia e antracito, denominados filtros de camada dupla. Com uso ainda incipiente no país, o carvão ativado granular também é empregado como meio filtrante, objetivando principalmente a adsorção de pesticidas ou de outros compostos orgânicos capazes de conferir odor e sabor à água tratada (LIBÂNIO, 2010).

3.8 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Muitos micropoluentes orgânicos presentes em águas residuais como os agrotóxicos são pouco removidos em estações convencionais de tratamento de águas. Para reduzir a liberação destas substâncias na rede de distribuição, são necessários tratamentos avançados. Dentre os tratamentos avançados, o

carvão ativado tem sido amplamente utilizado por permitir uma boa remoção da maioria dos microcontaminantes, com a vantagem de não formar subprodutos (MARGOT et al., 2013; VOLTAN et al., 2016; CÁMARA et al., 2008, DI BERNADO e DANTAS 2005; COELHO et al., 2012).

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido utilizando certos sólidos com habilidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes desta solução (GOMIDE, 1988).

Uma vez que os componentes adsorvidos (adsorvatos) concentram-se na superfície externa do sólido (adsorvente), quanto maior a superfície externa por unidade de peso do sólido, mais favorável será a adsorção. Por isso, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (GOMIDE, 1988). O carvão ativado é um material carbonado, com porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a característica de um ótimo adsorvente, e frequentemente utilizado em tratamento de água (BAHRI et al., 2012).

A adsorção pode ser classificada em física e química. Na adsorção física, o adsorvato encontra-se ligado a superfície do carvão por interações eletrostáticas (dipolo-dipolo) e forças de Van der Waals, a adsorção é exotérmica e reversível. Na adsorção química, a ligação formada é mais forte podendo ser irreversível. Em sistemas de tratamento de água, considera-se o mecanismo de adsorção física (PAGLIARI, 2016). Na reação reversível, as moléculas irão se acumular, até que se igualem as velocidades de reação nos dois sentidos, no momento de equilíbrio da reação, depois deste momento não ocorrerá mais remoção (HELLER, PÁDUA, 2010).

As principais características do carvão ativado dependem da origem do material empregado (vegetal, animal, mineral) e do tipo de ativação (física, química, plasma) (DI BERNADO, MINILLO, DANTAS, 2010).

A capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada a fatores, como: temperatura, natureza do carvão e das substâncias a serem removidas, pH da água e superfície específica do carvão.

Segundo a IUPAC (1985) os poros do carvão podem ser classificados em função do diâmetro:

- Macroporos: maior que 50 nm;
- Mesoporos: entre 2 a 50 nm;
- Microporos secundários: entre 0,8 a 2 nm;
- Microporos primários: menor que 0,8 nm.

Os índices de referência comumente utilizados na caracterização indiretas dos carvões, tais como número de iodo - NI, índice de fenol - IF, e área superficial, estão relacionados com a porção microporosa do carvão. O NI é definido como a quantidade de iodo adsorvido em mg g^{-1} de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é $2,5 \text{ g L}^{-1}$. O Índice Azul de Metileno - IAM, é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$. O IAM está relacionado com a mesoporosidade do carvão ativado, porque o seu tamanho exige um diâmetro mínimo de poro de 2,0 nm, para que seja adsorvido (WARHURST et al., 1997).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 11834/1991, o limite mínimo do NI para carvões ativados a serem utilizados em ETA é de 600 mg g^{-1} , e o limite máximo para o IF é de $2,5 \text{ g L}^{-1}$. Segundo Teixeira et al. (2001) quanto maior for a área de microporos do carvão ativado, maior será a capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como os agrotóxicos.

A presença de matéria orgânica (MO) natural na água pode competir na adsorção dos microcontaminantes pelo carvão ativado em pó, a MO de baixo peso molecular tem sido apontada como a principal causa de competição nos poros, já a MO de maior peso molecular causa bloqueio dos poros impedindo acesso do microcontaminante aos microporos do carvão (HUMBERT et al., 2008; NEWCOMBE et al., 2002).

3.8.1 Isotermas

As isotermas são utilizadas para estimar a capacidade teórica de adsorção de um contaminante por um adsorvente, por isso, são consideradas como a principal característica dos adsorventes (PIZA, 2008).

As isotermas de adsorção são obtidas expondo-se uma quantidade específica do adsorvato em um volume fixo de um líquido, variando a

quantidade de carvão ativado, a uma temperatura constante. Quando a taxa de adsorção do contaminante se iguala à taxa de remoção atinge-se a condição de equilíbrio, o que indica que a capacidade do adsorvente foi exaurida (METCALF e EDDY, 2016).

Os modelos matemáticos utilizados para relacionar os dados experimentais da isoterma de adsorção foram desenvolvidos por Freundlich, Langmuir e Brunauer. Destes três modelos, devido à proximidade de correlação com os dados experimentais o modelo de Freundlich é o mais utilizado para descrever processos de adsorção em tratamentos de água e efluentes (COELHO et. al, 2012; METCALF e EDDY, 2016).

A equação da isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 1.

$$\frac{x}{m} = Kf \times Ce^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

x/m ou q_e : massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

Kf : constante de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$;

C_e : concentração final do adsorvato na solução após equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$: constante empírico.

As constantes da isoterma de Freundlich podem ser obtidas a partir da construção de um gráfico do logaritmo de (x/m) em função do logaritmo de C_e , utilizando a forma linear da Equação 1, reescrita na forma da Equação 2.

$$\log \frac{x}{m} = \log Kf + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad \text{Equação (2)}$$

A capacidade de adsorção do adsorvente é indicado pelo parâmetro Kf e quanto maior seu valor, maior será a capacidade de adsorção pelo adsorvente. O expoente n esta relacionado à força de ligação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo maior para valores de $1/n$ inferiores a 1 (BRASIL; BRANDÃO, 2005).

3.8.2 Carvão Ativado Pulverizado e Granular

Na ETA os adsorventes mais utilizados são carvão ativado e a alumina. O carvão ativado é utilizado na forma pulverizada - CAP, e em forma granular - CAG. Nas ETAs nacionais o CAP é mais utilizado (HELLER, PÁDUA, 2010), que é aplicado em formas de suspensão em uma unidade que antecede a etapa de filtração. Já o CAG é utilizado em colunas, por meio das quais a água é percolada.

Segundo Heller e Pádua (2010) é recomendado a realização de ensaios em laboratório, para determinar a dosagem de CAP e a vida útil do CAG, bem como o tempo de contato necessário para remover as substâncias de interesse. A unidade de tratamento de aplicação da suspensão de CAP deve ser escolhida levando-se em consideração a eficiência da sua mistura com a água, o tempo de contato necessário para a adsorção dos contaminantes (10 a 120 min) e o grau de interferência com os outros produtos químicos aplicados na ETAs.

Vários autores tem estudado sobre remoção de agrotóxicos da água utilizando diferentes técnicas de tratamento. Nos trabalhos de Paschoalato et al. (2008) e Voltan (2014), foram avaliados a remoção dos agrotóxicos diuron e hexazinona pelas técnicas de tratamento de água por ciclo completo, e tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP e CAG. O tratamento de ciclo completo removeu entre 5 e 29% de diuron e de 18,2 a 40% de hexazinona, não sendo capaz de produzir nos dois estudos águas com residuais de agrotóxicos abaixo do limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011. Já os tratamentos de ciclo completo associados à adsorção em CAP de babaçu (250 mg L^{-1}) e CAG de babaçu tiveram uma eficiência de remoção dos agrotóxicos superior a 98%, sendo ambas as técnicas eficazes para produzir águas dentro dos parâmetros de potabilidade.

Miltner et al. (1989) avaliou a eficiência do tratamento de água por ciclo completo, em escala de bancada, para remoção de três triazinas, duas acetanilidas, linuron, e carbofurano, nas concentrações entre $34,3$ e $93,4 \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando o coagulante alumínio. O tratamento de ciclo completo removeu 4% do agrotóxico alachlor e 11% do metolacloro, ambos os agrotóxicos pertencentes do grupo das acetanilidas, não sendo eficiente na remoção dos

demais agrotóxicos, resultando em águas com concentração superiores ao limite da Portaria MS 2914/2011. Os trabalhos de remoção de agrotóxicos em água estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6 - Técnicas de tratamento para remoção de agrotóxicos em água

TRATAMENTO	Agrotóxico	Concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Referência	
Ciclo completo (1,13 mg L ⁻¹ Al; pH 6,87)	Diuron	23,4 mg L ⁻¹	16,5 mg L ⁻¹	29,50	VOLTAN (2014)	
	Hexazinona	6,6 mg L ⁻¹	5,4 mg L ⁻¹	18,18		
Ciclo completo + CAP babaçu (250 mg L ⁻¹)	Diuron	23,4 mg L ⁻¹	0,043 mg L ⁻¹	99,82		
	Hexazinona	6,6 mg L ⁻²	0,088 mg L ⁻²	98,67		
Ciclo completo + CAG babaçu	Diuron	23,4 mg L ⁻¹	0,0109 mg L ⁻¹	99,95		
	Hexazinona	6,6 mg L ⁻³	0,0107 mg L ⁻³	99,84		
Ciclo completo (40 mg L ⁻¹ sulfato de Al; pH 6,67)	Diuron	16,67 mg L ⁻¹	15,84 mg L ⁻¹	4,98		PASCHOALATO et al. (2008)
	Hexazinona	5,43 mg L ⁻²	3,26 mg L ⁻¹	39,96		
Ciclo completo + CAP babaçu (250 mg L ⁻¹)	Diuron	16,67 mg L ⁻¹	0,092 mg L ⁻¹	99,45		
	Hexazinona	5,43 mg L ⁻²	0,087 mg L ⁻²	98,40		
Ciclo completo + CAG babaçu	Diuron	16,67 mg L ⁻¹	0,037 mg L ⁻¹	99,78		
	Hexazinona	5,43 mg L ⁻²	0,011 mg L ⁻³	99,80		
Ciclo completo	Atrazina	65,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	65,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,00	MILTNER et al.(1989)	
	Simazina	61,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	61,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,00		
	Alachlor	43,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	41,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	4,00		
	Metolacoloro	34,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	30,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	11,00		
	Carbofurano	93,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	93,2 $\mu\text{g L}^{-2}$	0,00		

Fonte: O autor (2017).

3.9 VALIDAÇÃO DO METODO CROMATOGRÁFICO

No desenvolvimento de um método de análise cromatográfica, é necessário realizar a validação do método para avaliar se o mesmo é apropriado para a finalidade pretendida, e fornece resultados confiáveis, a fim de ser aplicado rotineiramente (PINTO, 1999). As técnicas de separação, como a cromatografia gasosa, eletroforese capilar e cromatografia líquida de alta eficiência, vêm se destacando na química analítica pela capacidade de realizarem análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais (RIBANI et al., 2004).

No Brasil existem duas agências reguladoras, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA e o Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial – INMETRO, que disponibilizam guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, a Resolução ANVISA

RE N° 899 de 29 de maio de 2003b, e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008 de julho de 2011, respectivamente.

Segundo Ribani et al. (2004) a validação do método pode ser determinada pelos parâmetros de seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez.

3.9.1 Seletividade, linearidade e faixa de aplicação

A seletividade de um método instrumental é a capacidade de avaliar o composto de interesse na presença de componentes que possam interferir na sua detecção em uma amostra complexa. A cromatografia líquida de alta eficiência com detector de massas/massas é um método instrumental específico, produz uma única resposta para uma única substância de interesse, por isso, é considerado um método seletivo (RIBANI et al., 2004).

A linearidade corresponde à capacidade do método em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito presente na amostra, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Geralmente, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da substância de interesse é determinada empiricamente. Esta relação matemática pode ser expressa pela equação da reta, denominada curva analítica (RIBANI et al., 2004). Segundo ANVISA (2003b) e INMETRO (2011) a curva deve ser determinada por no mínimo 5 concentrações diferentes, excetuando-se o ponto zero.

Havendo relação linear aparente visual no gráfico da curva analítica, podem ser determinados por meio do método matemático de regressão linear os coeficientes de regressão “a” e “b”, e o coeficiente de correlação (r). Esse parâmetro indica à qualidade da curva obtida, quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI et al., 2004). Segundo ANVISA (2003b) o coeficiente de correlação deve ser no mínimo 0,99.

A equação linear, como em qualquer método instrumental, só é válido dentro de um determinado intervalo de concentração da substância medida. O intervalo de concentração é denominado de faixa linear dinâmica. A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da

substância em exame, que atenda os requisitos de precisão e exatidão, ANVISA (2003b) especifica um intervalo compreendido entre 70 a 130% da concentração teórica.

A quantificação de interesse pode ser obtida por meio do método de adição de padrão (RIBANI et al., 2004). Este método consiste na adição de padrão de quantidades conhecidas na amostra. Posteriormente é construída uma curva analítica relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra com as respectivas áreas dos cromatogramas obtidos.

A curva de calibração representa a relação entre a resposta do instrumento e a concentração conhecida da substância de interesse, deve incluir o ponto zero (matriz sem adição da substância) e no mínimo 6 amostras contendo a substância de interesse. Os resultados devem ser avaliados por métodos estatísticos, como o cálculo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Devem-se apresentar as curvas obtidas experimentalmente, o coeficiente de correlação linear, o coeficiente angular e o intercepto da reta. Critério de aceitação da curva de calibração é desvio menor ou igual a 15% em relação à concentração nominal para as outras concentrações da curva de calibração (ANVISA, 2003b).

3.9.2 Precisão

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, em condições definidas. Normalmente expressa por meio da repetitividade, reprodutibilidade e precisão intermediária, sendo usualmente expressa pelo desvio-padrão relativo (DPR) (INMETRO, 2011).

A repetitividade, denominada também como precisão intracorrída, representa a concordância de medições sucessivas de um mesmo método, realizado sob as mesmas condições, mesmo analista e instrumento, aferidos em um curto intervalo de tempo. A repetitividade envolve várias medições da mesma amostra, diferentes preparações e pode ser expresso pela estimativa do DPR. Não se deve confundir repetitividade com precisão instrumental, a qual é medida pelas injeções repetitivas, sequenciais da mesma amostra, seguida pela média dos valores da área do pico e determinação do desvio

padrão relativo de todas as injeções (RIBANI et al., 2004). Segundo a ANVISA (2003b), a repetitividade deve ser verificada por no mínimo nove determinações, respeitando a faixa do intervalo linear, com três níveis concentrações (baixa, média e alta), com três réplicas cada, ou no mínimo de 6 determinações a 100% da concentração do teste.

A precisão intermediária, chamado de precisão intercorridas, indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes analistas, dias ou equipamento, podendo ser uma combinação destes fatores. O principal objetivo é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados. Segundo ANVISA (2003b) é recomendado um mínimo de dois dias diferentes com analistas diferentes. A precisão intermediária pode ser expressa através da estimativa do DPR.

A reprodutibilidade, chamada de precisão inter-laboratorial, mostra a concordância entre os resultados obtidos a partir da execução do mesmo método analítico em laboratórios diferentes.

3.9.3 Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (RIBANI et al., 2004). A recuperação da substância de interesse pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo.

A exatidão de um método analítico pode ser avaliada pelos ensaios de recuperação. A recuperação é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, adicionada na amostra teste, que é extraída e passível de quantificação.

Alguns componentes da matriz podem interferir na detecção e quantificação da substância de interesse, por isso, efeitos dos componentes da matriz devem ser investigados. É importante considerar que a eficiência do método varia em função da concentração da substância, geralmente a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição da concentração, assim, a recuperação pode diferir em altas e baixas concentrações (RIBANI et al., 2004). De acordo com a diretriz da ANVISA (2003b) a recuperação deve ser

verificada em três níveis de concentração (baixa, média e alta), com três replicas de cada nível.

A recuperação é expressa em termos de porcentagem da quantidade medida da substância em relação à quantidade adicionada na matriz, em um determinado número de ensaios. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 130% com precisão de até $\pm 5\%$ (ANVISA, 2003b).

3.9.4 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção - LD representa a menor quantidade da substância em exame presente em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada pelo método analítico. O LD pode ser calculado por três maneiras diferentes, sendo elas o método visual, método relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI et al., 2004). Para a validação de um método cromatográfico, o LD deve ser igual ou superior a três vezes o sinal-ruído, com base no método da relação sinal-ruído (ANVISA, 2003b). Outra maneira de estabelecer o LD é por meio da análise de amostras com concentrações conhecidas e decrescentes da substância de interesse, até o menor nível detectável.

O parâmetro limite de quantificação - LQ representa a menor concentração da substância em exame que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão, utilizando um determinado procedimento experimental. Na prática corresponde a menor concentração do padrão de calibração (INMETRO, 2011). Para validação do método cromatográfico, o limite de detecção deve ser igual ou superior a dez vezes o sinal do ruído (ANVISA, 2003b).

3.9.5 Robustez

O método analítico é considerado robusto quando o mesmo não é afetado por uma modificação pequena e deliberada em seus parâmetros (RIBANI et al., 2004). Segundo a ANVISA (2003b) os parâmetros que devem ser analisados para o método de cromatografia líquida são: variação do pH da fase móvel,

variações na composição da fase móvel, diferentes lotes ou fabricantes de colunas, temperatura e fluxo da fase móvel.

As mudanças introduzidas durante a validação do método analítico refletem as alterações que podem ocorrer quando o mesmo é utilizado por diferentes laboratórios, analistas ou equipamentos. Quando constatado a susceptibilidade do método às variações nas condições analíticas, estas deverão ser controladas e as precauções devem ser incluídas no procedimento de análise (ANVISA, 2003b).

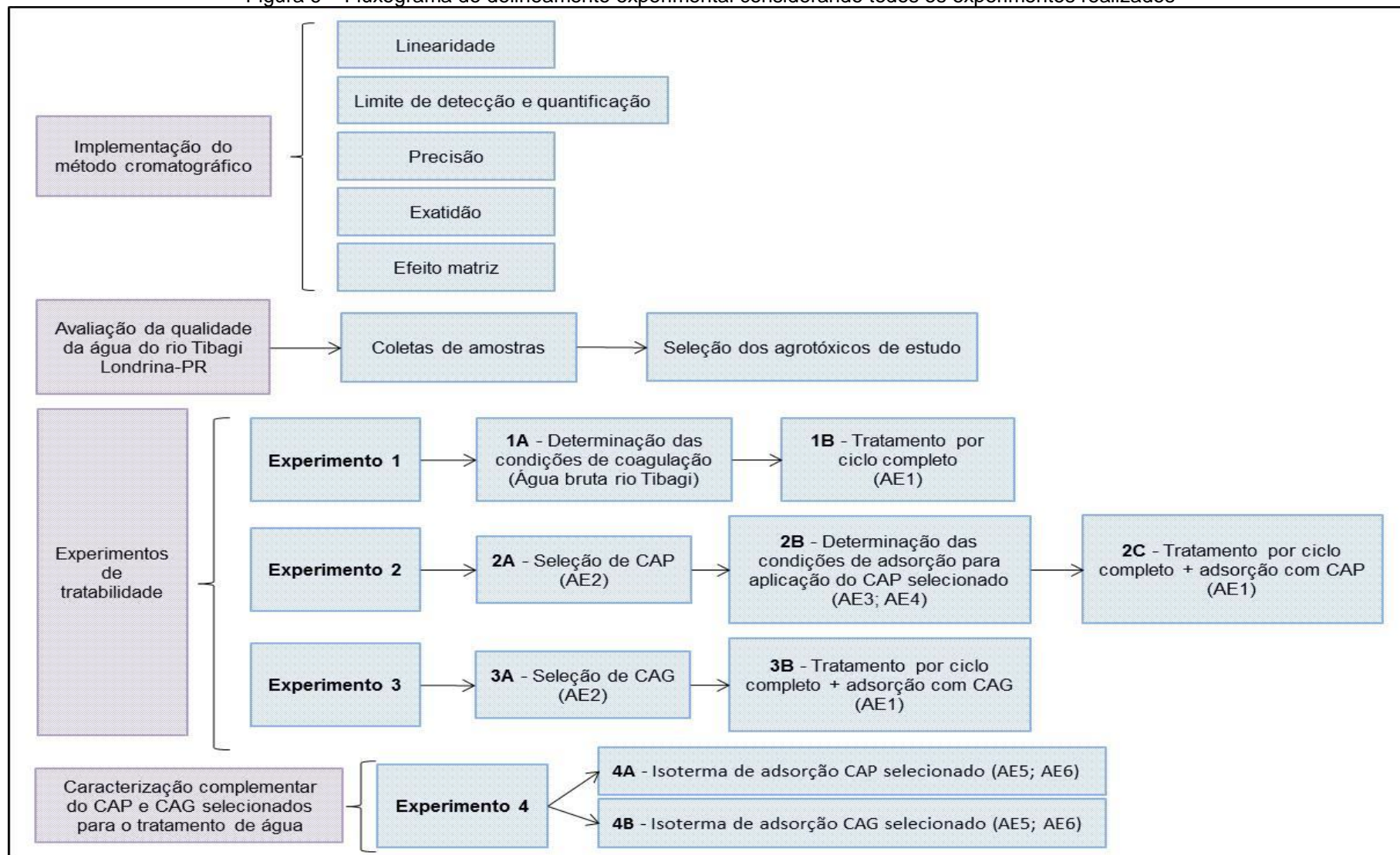
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar de remoção dos agrotóxicos diuron - DIU e metolacoloro - MET, pela técnica de tratamento de ciclo completo sem e com associação à adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP e granular – CAG, em escala de bancada, foram realizados os experimentos descritos no Fluxograma de delineamento experimental apresentado na Figura 6.

O método analítico cromatográfico implementado no UPLC-MS/MS, para identificação e quantificação e dos agrotóxicos de estudo, foi implementado no Laboratório do Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Água do Centro de Ciências Agrárias da UEL e os demais experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da UEL.

Figura 6 – Fluxograma do delineamento experimental considerando todos os experimentos realizados



Fonte: O autor (2017)

4.2 PREPARO DE AMOSTRAS POR EXTRAÇÃO/CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica requer uma etapa preliminar de preparação das amostras para purificação e concentração dos analitos de interesse. Neste trabalho adotou-se como método de preparação a extração em fase sólida - SPE (*Solid Phase Extraction*), considerado um dos principais e mais utilizados métodos de preparo de amostra para análise de agrotóxicos em amostras aquosas por cromatografia líquida (CALDAS et al., 2011).

A SPE tem como princípio a retenção seletiva dos analitos presentes na fase aquosa em um adsorvente, denominado fase sólida. A fase sólida é escolhida em função das características químicas do analito de interesse, a natureza da matriz e das impurezas a serem eliminadas (CALDAS et al., 2011). No presente estudo foi utilizada a fase sólida C18, um sorvente hidrofóbico não seletivo, muito utilizado para o isolamento e pré-concentração de agrotóxicos em água.

Para evitar que compostos presentes nas águas naturais interferissem na análise e saturassem os cartuchos no momento da SPE, as amostras de águas naturais foram previamente filtradas em membrana de fibra de vidro com porosidade de 1,2 μm e em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 μm . Após a filtração, as amostras foram submetidas à extração em SPE.

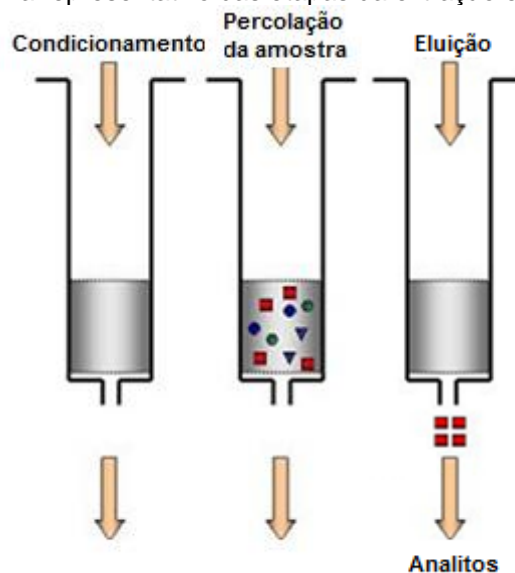
O cartucho para SPE foi preparado em seringa descartável de 5 mL, com 500 mg de material adsorvente ODS (C18) comercial Chromatorex da marca Fuji Silysia Chemical LTD, pesados em balança analítica, compactados e entrepostos por duas membranas de fibra de vidro com porosidade de 1,2 μm para retenção da sílica.

A ativação do adsorvente foi realizada com a adição de 4,0 mL de metanol (grau HPLC da marca JT Baker), seguido de 4,0 mL acetonitrila (grau HPLC da marca Sigma) e 4,0 mL de água ultrapura. Todas as amostras foram aferidas em balão volumétrico e então percoladas pelo cartucho, com vazão da ordem de 7,0 mL min^{-1} . A eluição dos analitos retidos no adsorvente C18 foi feita com adição de 4,0 mL de metanol e 4,0 mL de acetonitrila. O eluato foi seco em fluxo de nitrogênio em temperatura ambiente, suspenso novamente em 1,0 mL de fase móvel com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol, e filtrado

em membrana de PTFE com porosidade média de 0,2 μm para ser analisado por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas em série - UPLC-MS/MS (*ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*).

A Figura 7 apresenta esquematicamente as principais etapas de SPE, que são o condicionamento do cartucho, percolação das amostras, remoção dos interferentes e eluição dos analitos de interesse.

Figura 7 – Esquema representativo das etapas da extração em fase sólida - SPE



Fonte: Adaptado Todeschini (2013)

4.3 IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS

O método de análise por cromatografia com detector de espectrometria de massas foi implementado a partir da ferramenta TargetLynx do *software* Masslynx, com base no método validado da Waters, Application note 720002628EN AG (MORPHET, HANCOCK, 2008) com adaptações, para análise de 17 agrotóxicos (malation, clomazona, tebutiluron, hexazinona, atrazina, carbendazim, diuron, tebuconazole, carbofurano, ametrina, imidacloprido,alachlor, fluoroxipir, imazaquim, imazetapir, metolacoloro e simazina). Este foi desenvolvido no equipamento de UPLC-MS/MS da Waters, operado com gás de colisão argônio 99,99% e pressão de célula de colisão de

$3,5 \times 10^{-3}$ mbar. As condições otimizadas foram: voltagem do capilar de 1,0 kV; voltagem do cone extrator de 35 V; temperatura da fonte de 120°C; temperatura do gás de dessolvatação (N_2) de 500°C; fluxo de 1000 L h⁻¹. Para cada composto foi otimizada a energia de colisão, escolhida pela transição de massa de melhor sinal no modo de monitoramento de reações múltiplas - MRM. Em seguida, foram selecionados os íons para quantificação e confirmação para cada analito em seu respectivo tempo de retenção. A separação cromatográfica foi realizada com a coluna BEH C18 (diâmetro 50 mm, partícula de 1,7 µm) da marca Waters.

Foram utilizados como fase móvel: água (A) e metanol (grau LC-MS, marca J.T. Baker) (B), ambos acrescidos com o aditivo ácido fórmico a 0,1% (grau HPLC, marca Fluka Analytical 50%) para potencializar a ionização dos compostos-alvo. A eluição foi realizada em modo gradiente, variando a concentração do solvente orgânico (B) entre 5 e 95%. O volume de injeção das amostras foi de 10 µL, temperatura da coluna 40°C, método de ionização por *electrospray* positivo (ESI+), vazão de 0,45 mL min⁻¹ e tempo de corrida 10 min.

Em função dos resultados obtidos na avaliação da qualidade da água do rio Tibagi de Londrina-PR (Item 5.3.1), foram selecionados como agrotóxicos de estudo os herbicidas diuron - DIU e metolacoloro - MET, utilizando-se padrões analíticos da marca Pestanal com pureza de 99,9% e 97,6%, respectivamente.

Para garantir que o método de análise de agrotóxicos em água conduza a resultados confiáveis em relação à quantidade dos analitos de estudo presentes na amostra, foram verificados os parâmetros cromatográficos: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e efeito matriz, com base nas orientações do INMETRO (2011) e resolução ANVISA n° 899 (2003b).

4.4 PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

4.4.1 Linearidade

A linearidade do método analítico foi aferida pela possibilidade do método em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do

analito da amostra, dentro de uma faixa de concentração estabelecida (ANVISA, 2003b). A relação matemática entre o sinal medido e a concentração do analito foi determinada empiricamente, a partir de sinais medidos em triplicata para cada concentração conhecida do analito. A relação matemática foi determinada pela equação da reta, chamada de curva analítica.

A curva analítica para cada agrotóxico de estudo foi construída por um ponto zero e 11 níveis de concentração, que variaram de 0,156 a 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a partir de uma solução mãe de 2 mg L^{-1} em metanol (grau LC-MS, marca J.T. Baker) preparada com os padrões analíticos de DIU e MET. A partir dessa solução foi preparada a solução estoque com concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solvente de fase móvel com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol seguida de diluições seriadas para construção da curva.

A partir dos pontos experimentais, os coeficientes “a” e “b” foram determinados matematicamente pela regressão linear. A equação da reta que relaciona as duas variáveis, sinal medido e concentração do analito, é expressa pela Equação 3.

$$y = ax + b \qquad \text{Equação (3)}$$

Em que:

y: resposta medida (área do pico);

x: concentração do analito;

a: inclinação da curva de calibração (coeficiente angular);

b: interseção com o eixo y (coeficiente linear).

Adicionalmente, também foi calculado o coeficiente de correlação “r” e o coeficiente de determinação - R^2 , para aferir a incerteza dos coeficientes de regressão estimados e linearidade do método.

4.4.2 Limites de Detecção – LD e de Quantificação - LQ

O limite de detecção - LD foi avaliado para determinar as menores concentrações dos analitos DIU e MET que podem ser detectadas, mas não necessariamente quantificadas. O LD foi calculado pelo método baseado em

parâmetros da curva analítica (item 4.4.1), medida em triplicata, conforme ANVISA (2003b) pela Equação 4.

$$LD = \frac{DPa}{IC} \times 3 \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

DPa: desvio padrão do intercepto com o eixo Y;

IC: inclinação da curva de calibração.

O limite de quantificação - LQ foi avaliado para determinar as menores concentrações dos analitos DIU e MET que podem ser quantificados pelo método, baseado nos parâmetros da curva analítica (item 4.4.1), analisada em triplicata, conforme a ANVISA (2003b), pela Equação 5.

$$LQ = \frac{DPa}{IC} \times 10 \quad \text{Equação (5)}$$

4.4.3 Precisão

A precisão do método analítico e a precisão do ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE foram avaliadas por meio da precisão intracorrída (repetibilidade) e precisão intercorrídas (precisão intermediária). A precisão é expressa pelo desvio padrão relativo - DPR, conforme ANVISA (2003b) e Equação 6 foi calculada pela média dos valores de DPR de cada ponto da curva analítica (obtido pelas medidas sucessivas em triplicata).

$$DPR (\%) = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

Em que:

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada.

Para determinar a precisão intracorrida do método analítico, que verifica a concordância entre os resultados em um curto período de tempo, foram utilizados onze níveis de concentração da curva analítica analisados em triplicata, no mesmo dia, pelo mesmo analista e mesma instrumentação. Já para determinar a precisão intercorridas, a curva analítica foi analisada em triplicata em dois dias, por diferentes analistas e mesma instrumentação.

Para avaliar a precisão do ensaio de recuperação das amostras extraídas por SPE foram realizados ensaios em triplicata para três níveis de concentração (60, 200 e 1000 ng L⁻¹) dos padrões analíticos DIU e MET em água ultrapura.

A precisão intracorrida foi aferida a partir da análise do DPR calculado para cada recuperação (contendo três replicatas, totalizando 9 determinações) das análises realizadas, no mesmo dia, pelo mesmo analista e mesma instrumentação. Da mesma forma, a precisão intercorridas foi aferida a partir da análise do DPR, calculado para cada recuperação (contendo três replicatas) das análises realizadas, em três dias diferentes, por diferentes analistas e mesma instrumentação (totalizando 27 determinações).

4.4.4 Exatidão

A exatidão do método analítico foi avaliada para verificar a proximidade dos resultados obtidos pelo método em relação ao valor verdadeiro. A exatidão foi calculada com a porcentagem de recuperação dos analitos para três níveis de concentração (60, 200 e 1000 ng L⁻¹) dos padrões analíticos DIU e MET adicionados em água ultrapura. Cada recuperação (contendo três replicatas, totalizando 9 determinações) foi calculada em três dias diferentes, pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, conforme ANVISA (2003b) pela Equação 7.

$$\text{Recuperação(\%)} = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração teórica}} \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

4.4.5 Efeito matriz

O efeito matriz foi analisado para verificar o quanto os componentes da matriz podem interferir na extração/concentração, detecção e quantificação da substância de interesse. Para isso, foram utilizadas, além da fase móvel, duas matrizes, água superficial e água tratada, inicialmente isentas de agrotóxicos. Estas foram fortificadas com a adição do padrão de DIU e MET nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

O efeito matriz foi avaliado por meio da comparação da sensibilidade (ou seja, dos coeficientes angulares) calculada para as curvas analíticas obtidas com a adição dos padrões DIU e MET na fase móvel (com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol) e nas matrizes (água superficial e água tratada). O efeito matriz foi expresso como a porcentagem pela qual a resposta do analito em fase móvel foi alterada devido aos componentes da matriz (MONTAGNER et al., 2014).

A matriz de água superficial foi composta de água bruta dos rios Piraquara, Irai, Ubitatã, Tibagi e Cafezal, localizados no Estado do Paraná. Cada água superficial foi primeiramente extraída em SPE e concentrada 500 vezes. O eluato foi seco e novamente suspenso em 1 mL de fase móvel e em seguida, foi filtrado em membrana de PTFE com porosidade de 0,2 μm . Posteriormente os 5 eluatos (totalizando 5 mL), foram homogeneizados e então fortificados com os dois herbicidas.

A matriz de água tratada foi composta pelas águas de abastecimento fornecidas pelas cidades de Rolândia, Cafeara, Jataizinho Ibiporã e Londrina. As águas tratadas foram homogeneizadas totalizando 3 L. Posteriormente a água com cloro inicial residual livre de 0,2 mg L^{-1} , foi desclorada utilizando 3 mL da solução de tiosulfato 0,022 N. A amostra foi extraída em SPE em triplicata e concentrada 500 vezes. O eluato foi seco, novamente suspenso em 1 mL de fase móvel, filtrado em membrana de PTFE com porosidade de 0,2 μm e fortificado com os dois herbicidas.

4.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI

Para seleção dos agrotóxicos de estudo foram realizadas três coletas de água bruta do rio Tibagi, devido a sua importância e por ser o principal

manancial de abastecimento da cidade de Londrina-PR. As coletas ocorreram nos dias 08 de agosto e 05 de dezembro de 2016 e no dia 09 de fevereiro de 2017, na estação de tratamento de água - ETA Tibagi.

Em cada coleta eram armazenados 5 litros de amostra em galão plástico, mantido sob refrigeração (10°C) até o momento de análise. A extração/concentração das amostras por SPE foram feitas em até 48 h, com fator de concentração - FC de 500 vezes. Para analisar os agrotóxicos presentes na água do rio Tibagi, foram utilizados os métodos de preparação de amostras e cromatográfico apresentado nos itens 4.2 e 4.3, respectivamente.

4.6 EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE

4.6.1 Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Para realização de todos os experimentos de tratabilidade foi realizada uma coleta de 300 L de água do rio Tibagi (água bruta da ETA Tibagi) em bombonas plásticas. No laboratório, estas foram homogeneizadas e acondicionadas sob refrigeração a 4°C até o momento de uso. Para caracterização físico-química e biológica da água de estudo inicial e das amostras produzidas durante os experimentos de tratabilidade, foram empregados os parâmetros, métodos analíticos e equipamentos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química das águas de estudo e das amostras após tratamento

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B	Titulométrico	pHmetro: Digimed DM-2P; Agitador: FISATOM 761; Titulador: METROHM 20 mL
pH	4500 B	Potenciométrico	pHmetro: Digimed DM-2P; Agitador: FISATOM 761
Dureza total	2340 C	Titulométrico	Agitador: FISATOM 761; Titulador: METROHM 20 mL
Condutividade elétrica	2510 B	Nefelométrico	Condutímetro Lutron CD-4303
Turbidez (uT)	2320 B	Nefelométrico	Turbidímetro 2100Q
Cor aparente	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor Vis
Cor verdadeira	2121 C	Espectrofotométrico, amostra filtrada em 0,45 µm	Espectrofotômetro MN Nanocolor Vis
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	10200H	Espectrofotométrico com extração em acetona 90%	Espectrofotômetro MN
Absorbância 254	5910	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹)	2540 B, C, D e E	Sólidos totais dissolvidos secos a 180°C	Membrana 1,2 µm; Mufla 550°C: Marconi MA383/3; Estufa 103°C: LUFERCO
Fósforo	4500 P, F.	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN
Nitrogênio	4500 E	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN
Alumínio	3500 AL B	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN

Fonte: o autor (2017)

4.6.2 Experimento 1A – Determinação das condições de coagulação

Considerando que as ETAs utilizam comumente em sua rotina de operação dados de turbidez e cor para monitoramento das condições de tratamento, devido à simplicidade de medida, a determinação das condições de coagulação neste trabalho foi realizada por meio da elaboração do diagrama de coagulação com a água do rio Tibagi e levou em conta os mesmos parâmetros.

Para isso, foram realizados experimentos de tratamento de ciclo completo, em escala de bancada, no equipamento jarteste, simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. O equipamento é composto

de 6 jarros de acrílico transparente, com capacidade de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação (até 600 rpm \pm 2%), o que confere gradiente de velocidade de até 1.200 s⁻¹. O jarreste também possui dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta simultânea de água nos 6 jarros.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros operacionais utilizado no jarreste para o experimento de determinação das condições de coagulação. Para desenvolver o experimento foram utilizados o coagulante cloreto de polialumínio - PAC comercial (10,79% em massa de Al₂O₃, massa específica: 1268000 mg L⁻¹), o alcalinizante hidróxido de sódio - NaOH e o acidificante ácido clorídrico (HCl comercial 37% e massa específica de 1,18 kg L⁻¹).

Tabela 8 - Parâmetros operacionais utilizados no ensaio de ciclo completo em jarreste

Tempo de mistura rápida - Tmr	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida - Gmr	600 s ⁻¹
Tempo de floculação - Tf	20 min
Gradiente de velocidade média da floculação - Gf	20 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação - Vs	1,0 cm min ⁻¹
Tempo de sedimentação	7 min

Fonte: O autor (2017)

Na elaboração do diagrama de coagulação foram utilizadas as dosagens de 2 a 12 mg L⁻¹ de Al e o pH de coagulação variou de 6,0 a 7,5. Para selecionar a dosagem de Al e o pH de coagulação, foram coletadas alíquotas de amostras do sobrenadante após 7 min do início da etapa de sedimentação, para avaliar a remoção de turbidez e cor aparente da água produzida.

Em seguida foram realizados experimentos de reprodução da condição de coagulação selecionada, simulando o tratamento por ciclo completo com filtração em areia - Experimento 1B.

4.6.3 Experimento 1B – Tratamento por ciclo completo

A água de estudo utilizada no Experimento 1B, denominada AE1, foi preparada a partir da água bruta do rio Tibagi, fortificada com os padrões de DIU e MET nas concentrações de 1000 e 100 µg L⁻¹, respectivamente. A concentração de cada agrotóxico corresponde à aproximadamente 10 vezes o VMP estabelecido pela Portaria MS 2914/2011. Foram preparados 100 litros da

água AE1. Esta foi acondicionada em tanque plástico, em temperatura ambiente e utilizada no período máximo de uma semana.

Os experimentos de ciclo completo foram realizados em escala de bancada, em equipamento jarteste para simular as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, sob as mesmas condições descritas na Tabela 8.

A etapa de filtração em areia foi realizada com filtros constituídos de acrílico transparente de 18 mm de diâmetro interno, 40 cm de altura com areia aderida na parte interna, de modo a evitar a forma de correntes preferenciais durante o processo de filtração. O filtro foi preparado com altura de 15 cm de areia compactada, conforme descrito por Kawahigashi et al. (2014). O material granular utilizado foi a areia tipo 2, com faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo D10 de 0,62 mm, conforme caracterizado por Kuroda, De Paula e Di Bernardo (2002).

A foto do equipamento jarteste e o sistema de filtração de areia utilizados para simular o tratamento de ciclo completo são apresentados na Figura 8.



Fonte: O autor (2017)

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo foram coletadas amostras após 20 min do início da etapa de filtração em areia. As amostras foram caracterizadas em relação aos parâmetros de turbidez, cor verdadeira, cor aparente, absorvância 254 nm, alumínio, concentração residual de DIU e

MET. Para analisar as concentrações de DIU e MET da água AE1 inicial e da água tratada por ciclo completo, as amostras foram primeiramente filtradas em membrana de fibra de vidro com porosidade de 1,2 μm , e posteriormente 50 mL foram extraídas/concentradas em SPE para análise por UPLC-MS/MS, conforme descrito no item 4.3.

4.6.4 Amostragem e caracterização dos carvões ativados pulverizados

Foram caracterizados 14 tipos de carvões ativados pulverizados - CAP disponíveis comercialmente, sendo 11 nacionais e 3 importados. Os carvões foram caracterizados quanto à origem, matéria prima, método de ativação e propriedades físico-químicas.

Para estimar a capacidade adsortiva dos mesmos na fase líquida, os CAPs foram caracterizados de acordo com o Número de Iodo - NI, Índice de Fenol - IF ambos segundo as diretrizes da Norma Brasileira de Normas Técnicas ABNT NBR 11834/1991, e o Índice de Azul de Metileno - IAM conforme a JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS K 1474/1991). A caracterização dos CAPs foi realizada por Francisco (2016), conforme mostrado na Tabela 9.

Para os CAPs amostrados nacionais, 10 foram de origem vegetal, provenientes do babaçu, pinus, madeira e coco, e 01 de origem animal. Os três CAPs importados foram de origem mineral, provenientes do material betuminoso e do carvão mineral.

Segundo a NBR 11834/1991 o limite mínimo do NI para carvões ativados a serem utilizados em Estações de Tratamento de Águas - ETA é de 600 mg g^{-1} , o limite máximo para o IF é de 2,5 g L^{-1} , e nenhuma consideração é feita para o parâmetro IAM. Desta forma, os CAPs 12,13 e 14 não são aptos para aplicação no tratamento de água para abastecimento público.

Tabela 9 - Caracterização dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI, Índice de Fenol – IF e Índice de Azul de Metileno – 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	Ossos	-	4	16
13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133

(*) CAPs importados; (-): não foi realizado

Fonte: Francisco (2016)

Quanto maior for a área de microporos do carvão ativado, maior é a capacidade de adsorção para moléculas pequenas como os agrotóxicos (TEIXEIRA et al., 2001). O NI frequentemente é usado para representar a quantidade de microporos do carvão ativado por requerer poros com abertura inferior a 1 nm (EL-HENDAWY et al., 2001). Por isso, espera-se que os carvões os maiores valores de NI tenham maior capacidade de adsorver os analitos de interesse. Já o IAM está relacionado com a mesoporosidade do carvão ativado, pois a conformação espacial da molécula exige diâmetro mínimo de poro de 2,0 nm, para que seja adsorvida (WARHURST et al., 1997).

4.6.5 Experimento 2A – Seleção do CAP para remoção dos herbicidas DIU e MET

Para a realização do Experimento 2A, foi utilizada a água de estudo denominada AE2, preparada em água ultrapura fortificada com os padrões de DIU e MET nas concentrações de 1000 e 100 µg L⁻¹, respectivamente.

No Experimento 2A de seleção de CAP, adotou-se uma dosagem intermediária de CAP de 20 mg L⁻¹, considerando que dosagens superiores a

esta poderiam adsorver totalmente os herbicidas, inviabilizando assim, a seleção dos CAPs.

As suspensões de CAPs foram preparadas a partir das massas de CAPs previamente secas em estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 1$ por 24 h e adicionadas em tampão fosfato de Sorensen (pH: 7,0), conforme Morita e Assumpção (2009), a fim de evitar alterações significativas nos valores de pH que poderiam influenciar na eficiência do processo adsorptivo. O volume de suspensão CAP utilizada foi limitado a 5% do volume reacional total da amostra, para minimizar o efeito de diluição.

O experimento foi realizado em escala de bancada, em *Erlenmeyers* de 200 mL, com volume reacional de 20 mL e os tempos de contato entre o carvão e as amostras foram de 30 e 60 min. O experimento ocorreu sob agitação constante de 150 rpm e temperatura controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, em mesa agitadora com controle de temperatura, da marca Nova Técnica. Decorrido os tempos de contato (30 e 60 min) as amostras foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de PTFE com porosidade média de 0,2 μm . As amostras filtradas foram armazenadas em *vials*, em freezer na temperatura de -20°C , até o momento de análise de DIU e MET, realizada conforme o método descrito no item 4.3.

O CAP com maior capacidade de adsorção para os dois agrotóxicos de estudo foi selecionado para ser utilizado no tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAP - Experimento 2C.

4.6.6 Experimento 2B – Determinação das condições de adsorção para aplicação do CAP selecionado

Após a seleção do CAP no item 5.3.4, foram determinadas as condições de adsorção quanto à dosagem do CAP5 selecionado e o tempo de contato a ser empregado. Para a realização do Experimento 2B, foram utilizadas duas águas sintéticas. A primeira foi preparada com água ultrapura fortificada com o padrão de DIU na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, denominada – AE3. A segunda foi preparada com água ultrapura fortificada com o padrão de MET na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, denominada – AE4. Os herbicidas foram analisados individualmente para evitar a competição por sítios ativos do carvão,

o que poderia interferir na porcentagem de adsorção dos mesmos. As dosagens de CAP5 utilizadas foram de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ e os tempos de contato foram de 30 e 60 min.

Os experimentos foram realizados em *Erlenmeyers* de 500 mL, com volume reacional de 200 mL. As demais condições experimentais e de análise dos herbicidas de estudo, foram as mesmas descritas no Experimento 2A (item 4.6.5).

Posteriormente, tendo em vista as condições de aplicação do Experimento 2C, foi realizado um experimento complementar, a fim de avaliar a influência do uso de água natural (contendo outros constituintes) com fortificação de ambos agrotóxicos de estudo DIU e MET, considerando que a competição pelos mesmos sítios de adsorção poderia prejudicar a eficiência de remoção dos analitos de interesse. Para isso, foi utilizada a água de estudo AE1 (água bruta do rio Tibagi fortificada com 1000 µg L⁻¹ de DIU e 100 µg L⁻¹ de MET), empregando-se dosagens maiores de CAP5 que variaram de 40 a 200 mg L⁻¹, para o tempo de contato de 30 min.

As condições de adsorção do CAP5 foram selecionadas de acordo com o VMP de DIU e de MET estabelecidos na Portaria MS 2914/2011, e pelo tempo de contato entre o carvão e a água de estudo.

Após a definição da dosagem do CAP5 para cada tempo de contato a ser empregado, foi realizado o experimento de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP - Experimento 2C.

4.6.7 Experimento 2C – Tratamento por ciclo completo e adsorção com CAP

No experimento de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP, foi utilizada a água de estudo - AE1, o CAP selecionado no item 4.6.5, na concentração de CAP determinada no item 4.6.6. Os parâmetros operacionais do tratamento por ciclo completo utilizados foram os mesmos descritos na Tabela 8, para simular as etapas de coagulação associada à adsorção em CAP, floculação, sedimentação e filtração em areia.

No Experimento 2C foi avaliada a adição do CAP em duas etapas distintas do tratamento. A primeira condição considerou a adição do CAP na

etapa de coagulação (com adição de CAP 1 min após o início da coagulação), mantendo o carvão em contato com os agrotóxicos até a etapa de sedimentação, totalizando um tempo estimado de contato de 30 min.

A segunda considerou a adição do CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com os agrotóxicos até a etapa de sedimentação. Para simular esta condição, o CAP selecionado foi adicionado no jarro contendo a AE1 (30 min antes do início da coagulação) e mantido sob agitação lenta (gradiente de velocidade de 20 s^{-1}), até o início do tratamento de ciclo completo, totalizando um tempo de contato de 60 min entre a água AE1 e o CAP.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP, as amostras foram coletadas após 20 min do início da etapa de filtração em areia. As amostras foram caracterizadas em relação aos parâmetros de turbidez, cor verdadeira, cor aparente, absorvância 254 nm, alumínio e concentração residual de DIU e MET.

Para analisar as concentrações residuais dos herbicidas de estudo, foram filtradas 300 mL da água tratada em membrana de éster de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, imediatamente após a etapa de filtração em areia, para evitar que possíveis residuais de carvão continuassem o processo de adsorção dos herbicidas. Posteriormente 150 mL da amostra filtrada foi extraída/concentrada em SPE para análise no equipamento de UPLC-MS/MS, realizado conforme o método descrito no item 4.3.

4.6.8 Amostragem e caracterização dos carvões ativados granulares - CAG

Foram caracterizados 7 tipos de carvões ativados granulares - CAG disponíveis comercialmente, sendo 6 nacionais e 1 importado. Os carvões foram pulverizados e caracterizados por Francisco (2016), de acordo com sua origem, matéria-prima, número de iodo – NI, e índice de azul de metileno –IAM, cujas características estão mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização preliminar dos CAGs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI e Índice de Azul de Metileno – IAM

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

(*) CAG importado; (-): não foi realizado

Fonte: Francisco (2016)

Para os CAGs amostrados nacionais, cinco eram de origem vegetal provenientes do endocarpo coco, e um de origem animal. O CAG importado era de origem mineral proveniente do carvão mineral.

Conforme o limite mínimo do NI determinado pela NBR 11834/1991, apenas o CAG3 não é apto a ser utilizado em ETA, por ter valor de NI inferior a 600 mg g⁻¹.

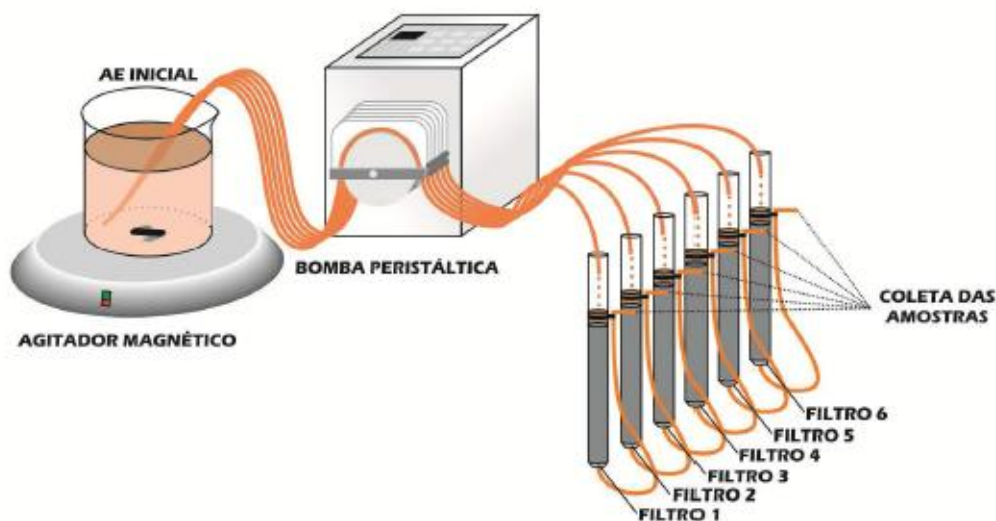
4.6.9 Experimento 3A – Seleção do CAG para remoção dos herbicidas DIU e MET

Primeiramente os CAGs amostrados foram secos em estufa 103°C ± 1 por 24 h e em seguida foram pesados e imersos em água ultrapura. Para saturar os poros de adsorção, os CAGs imersos em água ficaram por 24 h sob agitação constante de 150 rpm e temperatura controlada de 25°C ± 1, em mesa agitadora com controle de temperatura.

Os filtros descritos no item 4.6.3 foram preenchidos com os CAGs saturados na altura de 5 cm. O Experimento 3A, de adsorção em CAG, utilizou a água sintética AE2, fortificada com 1000 µg L⁻¹ de DIU e 100 µg L⁻¹ de MET. A água foi disposta em recipiente plástico, sob agitação constante de 150 rpm, com auxílio do agitador magnético. A amostra foi conduzida em escoamento contínuo para o topo de cada um dos filtros de CAG, com auxílio de uma bomba peristáltica previamente regulada e aferida para conduzir uma vazão constante de 0,30 mL min⁻¹, resultando em um tempo de contato mínimo de 20 min entre a amostra e o CAG. O experimento ocorreu em temperatura

controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$. A Figura 9 representa esquematicamente o experimento de seleção do CAG.

Figura 9 - Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo em escala de bancada / Experimento 3A



Fonte: KAWAHIGASHI (2014)

Para avaliar e selecionar o CAG para adsorção dos herbicidas foram coletadas para cada filtro alíquotas de 5 mL nos tempos de coleta de 0,25; 0,5; 1; 6; 12; 18 e 24 h. As amostras coletadas foram filtradas em membrana de PTFE com porosidade média de $0,2 \mu\text{m}$, armazenadas em *vials*, em freezer na temperatura de -20°C , até o momento da análise no equipamento de UPLC-MS/MS, realizado conforme o método descrito no item 4.3.

O CAG com melhor desempenho de adsorção para os dois agrotóxicos de estudo foi selecionado para ser utilizado no tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAG - Experimento 3B.

4.6.10 Experimento 3B – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG

Para a realização do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG, foram produzidos e armazenados 3 litros da água tratada por ciclo completo no Experimento 1B (item 4.6.3). O CAG selecionado no Experimento 3A foi utilizado em 3 filtros de CAG montados para avaliar o pós-tratamento por

adsorção em CAG em experimento realizado sob as mesmas condições descritas no item 4.6.9.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG, a amostra foi coletada após 20 min do início da alimentação. A amostra de água tratada pelo pós-tratamento em filtro de CAG foi caracterizada em relação aos parâmetros de turbidez, cor verdadeira, cor aparente, absorvância 254 nm, alumínio, concentração de DIU e MET. Para analisar as concentrações residuais de DIU e MET foram filtradas 300 mL da água tratada, em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 μm , e posteriormente 150 mL da amostra filtrada foi extraída/concentrada em SPE para análise no equipamento de UPLC-MS/MS, realizado conforme o método descrito no item 4.3.

4.7 EXPERIMENTO 4 - CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA

Para determinar a capacidade adsortiva do CAP e do CAG selecionados para o tratamento de água nos itens 4.6.5 e 4.6.9, respectivamente, foram realizadas os experimentos de adsorção conforme o método descrito na norma ASTM 3860 – 98 (2003) com adaptações. Para o experimento foram preparadas duas águas de estudo. A primeira foi preparada com água ultrapura fortificada com o padrão de DIU na concentração de 450 $\mu\text{g L}^{-1}$, denominada – AE5. A segunda foi preparada com água ultrapura fortificada com o padrão de MET na concentração de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, denominada – AE6.

4.7.1 Experimento 4A - Isotherma de adsorção CAP selecionado

No experimento de adsorção, as massas do CAP variaram de 2,5 a 50,0 mg L^{-1} e o carvão foi aplicado na forma de suspensão, preparado conforme o item 4.6.5. O volume reacional foi de 200 mL, sendo composto por 150 mL da água sintética preparada para cada analito de estudo (AE5 e AE6), e 50 mL composto pelo volume correspondente à suspensão de carvão ativado e água ultrapura.

O experimento ocorreu em escala de bancada, com agitação constante de 150 rpm e temperatura controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, em mesa agitadora com controle de temperatura. Decorrido o tempo de contato de 3 h as amostras foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. As amostras filtradas foram extraídas em SPE e concentradas 175 vezes, de acordo com o item 4.2, para posterior análise por UPLC-MS/MS, conforme o método descrito no item 4.3.

A determinação da quantidade dos analitos DIU e MET que foram adsorvidos pelo CAP foi realizada conforme a Equação 8, descrito na norma ASTM 3860 – 98 (2003).

$$X = C_0 \times V - C \times V \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

X: quantidade de analito absorvido (mg);

Co: concentração de analito antes do tratamento com carvão (mg L^{-1});

C: concentração do analito depois do tratamento com carvão (mg L^{-1});

V: volume da amostra (L).

Para determinar a quantidade dos analitos DIU e MET que foram adsorvidos por peso de carbono X/M, foi utilizado a Equação 9, conforme descrito na norma ASTM 3860 – 98 (2003).

$$\frac{X}{M} = \frac{C_0 \times V - C \times V}{M} \quad \text{Equação (9)}$$

Onde:

X/M: analito adsorvido por unidade de peso de carvão ativado (mg g^{-1});

M: peso do carvão ativado (g).

Após a determinação das concentrações residuais de DIU e MET, os dados foram ajustados para a isoterma de Freundlich para obtenção do coeficiente de correlação – R^2 e da capacidade de máxima adsorção para o CAP para cada analito, conforme a Equação 2.

4.7.2 Experimento 4B - Isoterma de adsorção CAG selecionado

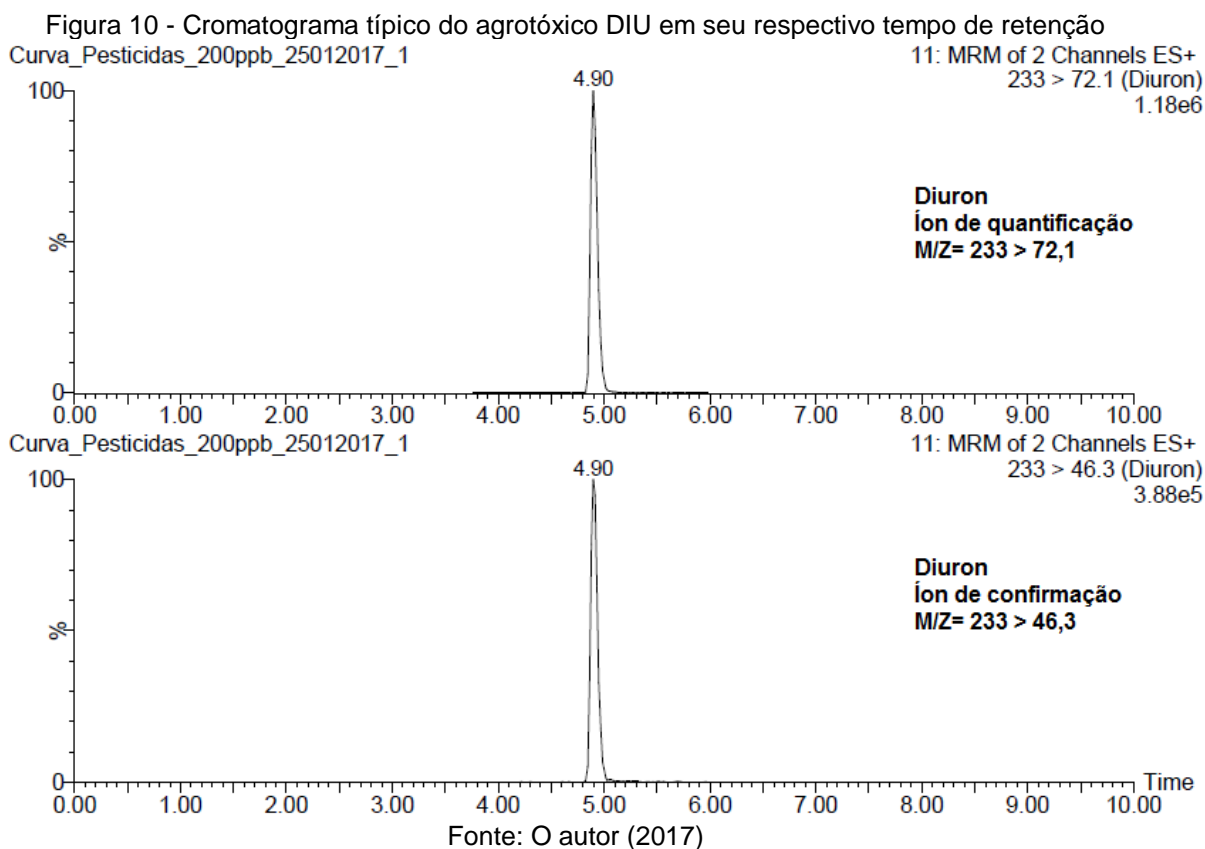
Primeiramente o CAG selecionado foi moído no moinho MA 048 da marca Marconi, macerado em almofariz com pistilo, separado em peneira granulométrica com malha em aço inox com abertura de 0,045 mm (325 *Mesh*). O CAG obtido foi utilizado no experimento de adsorção na forma de suspensão, preparado conforme o item 4.6.5.

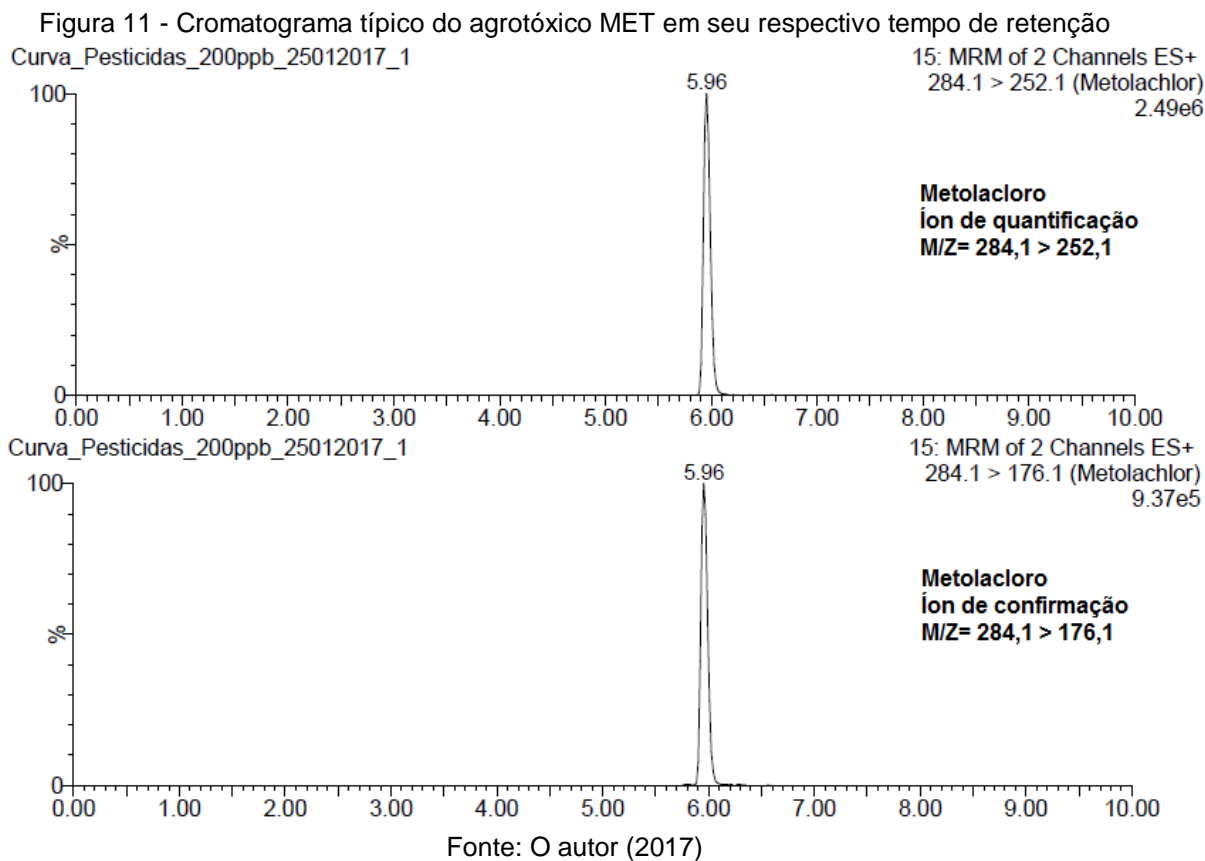
Os experimentos de adsorção do analitos DIU e MET utilizando o CAG foram realizados de forma similar ao utilizado para o CAP, conforme descrito no item 4.7.1, com exceção das dosagens de carvão que variaram entre 2,5 e 200 mg L⁻¹ para o herbicida DIU e entre 2,5 a 300 mg L⁻¹ para o herbicida MET. Após a obtenção dos dados de concentração residual dos analitos de estudo, os mesmos foram ajustados para a isoterma de Freundlich para determinação do coeficiente de correlação – R² e da capacidade de máxima adsorção dos agrotóxicos DIU e MET para o CAG, conforme Equação (2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS

A Figura 10 e a Figura 11 mostram os cromatogramas típicos dos agrotóxicos diuron - DIU e metolacloro - MET, em seus respectivos tempos de retenção, obtidos a partir do método de UPLC-MS/MS implementado.





Os parâmetros instrumentais otimizados no equipamento de UPLC-MS/MS para os analitos DIU e MET como tempo de retenção, íon precursor, o íon produto, energia do cone e energia de colisão para cada transição, estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros instrumentais otimizados no equipamento de UPLC-MS/MS para os analitos DIU e MET

Agrotóxico	Tempo de retenção (min)	Íon precursor ($m z^{-1}$)	Íon produto ($m z^{-1}$)	Cone (V)	Energia de colisão (eV)
Diuron	4,9	233	46,3	34	14
			72,1		18
Metolachloro	5,96	284,1	176,1	26	25
			252,1		15

Fonte: O autor (2017)

Após a implementação do método foram avaliados os parâmetros cromatográficos linearidade, limites de quantificação e de detecção, precisão, exatidão, e efeito matriz do método analítico a fim de possibilitar a análise e avaliação quantitativas das amostras.

5.1.1 Linearidade

A linearidade foi avaliada utilizando soluções-padrão analisadas a partir do método implementado. As curvas de calibração foram construídas com análises em triplicatas, no intervalo de concentração de 0,156 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os analitos DIU e MET, em fase móvel com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol, conforme apresentado nos Apêndices A e B. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de linearidade.

Tabela 12 - Parâmetros de linearidade para os analitos DIU e MET

Agrotóxicos	Equação de regressão	R ²	r	DPR (%)
DIU	$y = 474,9x + 293,4$	0,9999	0,9999	8,1
MET	$y = 960,9x + 422,5$	0,9998	0,9999	4,1

Fonte: O autor (2017)

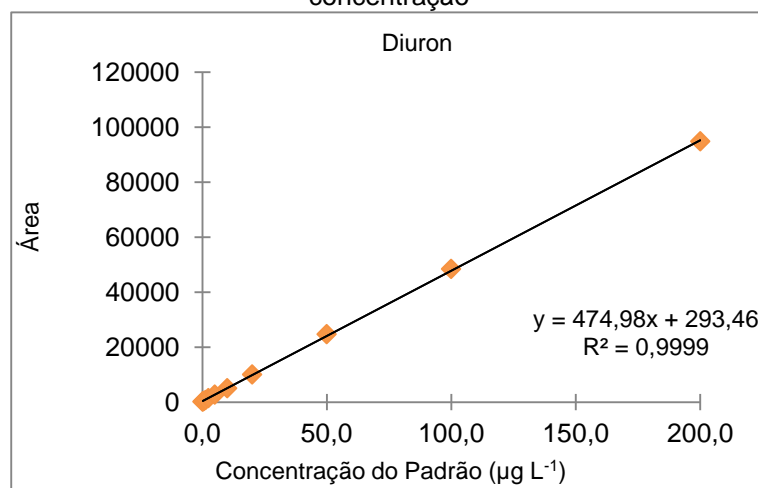
O coeficiente angular - a e o coeficiente linear - b obtidos para cada analito estão expressos na equação de regressão presente na Tabela 12. Quanto maior a inclinação da curva analítica, maior é a sensibilidade do método, porque pequenas variações de concentração resultam em maiores variações nos valores-resposta (INMETRO, 2011). Assim, verificou-se que o herbicida MET (com valor de $a = 960,9$) apresentou maior sensibilidade do que o DIU (com valor de $a = 474,9$).

As duas curvas analíticas apresentaram boa linearidade, com coeficientes de determinação - R² superiores a 99,9% e os coeficientes de correlação - r superiores a 0,999, atendendo ao critério mínimo da ANVISA (2003b) de coeficiente de correlação $r = 0,99$.

A média dos valores de desvio padrão relativo - DPR de cada ponto da curva analítica obtido pelas medidas sucessivas em triplicata, também conhecida como DPR da intracorrída também foram satisfatórios de acordo com o DPR calculado pela equação de Horwitz, conforme discutido no item 5.1.3.

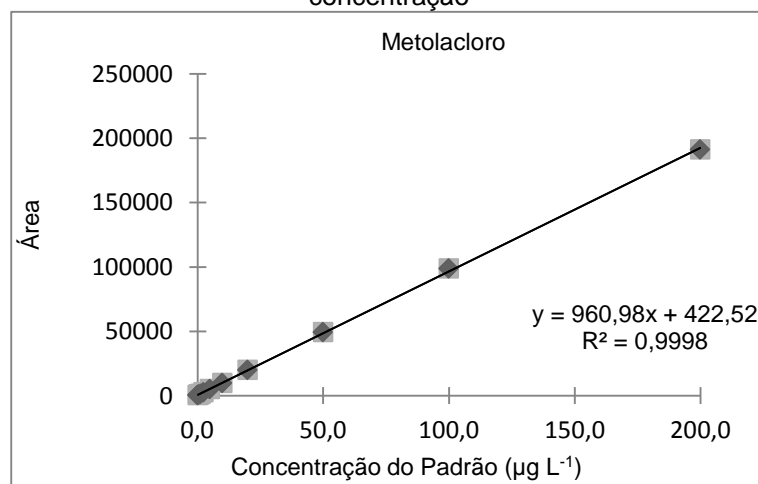
Os gráficos de calibração para os analitos DIU e MET foram construídos com as respostas relativas à área do cromatograma no eixo Y e as concentrações correspondentes às áreas no eixo X, conforme a Figura 12 e a Figura 13, respectivamente.

Figura 12 - Curva analítica do analito DIU relacionando a área do pico com sua respectiva concentração



Fonte: O autor (2017)

Figura 13 - Curva analítica do analito MET relacionando a área do pico com sua respectiva concentração



Fonte: O autor (2017)

Portanto, dentro do intervalo de concentração de 0,156 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ analisado para os analitos DIU e MET pode-se considerar que o método apresenta boa linearidade (com valores de r superiores a 0,99) e os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração dos analitos presentes na amostra.

5.1.2 Limites de Detecção - LD e de Quantificação - LQ

Os limites de detecção - LD e de quantificação - LQ para os analitos DIU e MET foram determinados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica (Apêndices A e B) descrita no item 5.1.1 analisada em triplicata.

Os valores de LD da curva analítica para o DIU e o MET foram de 0,4 e 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, conforme a Tabela 13. Na tabela, também são mostrados os valores de LD obtidos após extração/concentração de diferentes volumes de amostras, resultando portanto, em diferentes fatores de concentração – FC. Nestes casos, o LD da curva é dividido pelo FC da amostra. Para o maior valor de FC de 500 vezes, os valores de LD obtidos foram de 0,8 ng L^{-1} para o DIU e de 0,3 ng L^{-1} para o MET.

Tabela 13 - Limite de detecção do método analítico para os analitos DIU e MET

Agrotóxico	LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD Método - considerando diferentes volumes de amostra preparada por SPE (ng L^{-1})		
		FC = 500 x	FC = 150 x	FC = 50 x
Diuron	0,4	0,8	2,7	8,1
Metolacoloro	0,2	0,3	1,1	3,3

Fonte: O autor (2017)

Os valores do LQ para o DIU e o MET foram de 1,3 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, conforme Tabela 14. Analogamente, considerando o maior valor de FC de 500 vezes, os valores de LQ para os analitos DIU e MET foram de 2,7 ng L^{-1} e 1,1 ng L^{-1} , respectivamente.

Tabela 14 - Limite de quantificação do método analítico para os analitos DIU e MET

Agrotóxico	LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ Método - considerando diferentes volumes de amostra preparada por SPE (ng L^{-1})		
		FC = 500 x	FC = 150 x	FC = 50 x
Diuron	1,3	2,7	9	26,9
Metolacoloro	0,5	1,1	3,6	10,9

Fonte: O autor (2017)

Os valores de LD e de LQ para cada analito depende da sensibilidade do método analítico implementado e do preparo da amostra. Rizzetti et al. (2016) utilizando o método QueEChERS para determinação de vários agrotóxicos em água, analisados em UPLC-MS/MS, obtiveram um LQ para o DIU de 7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o MET de 8.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo o LD para os dois analitos de 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Zini (2016) desenvolveu um método cromatográfico para 183 agrotóxicos, empregando SPE e análise em LC-MS/MS e obteve para o analito DIU, valores de LD e LQ de 40 ng L^{-1} e 100 ng L^{-1} , respectivamente.

Os valores de LD e de LQ obtidos a partir da concentração das amostras por SPE (Tabela 13 e Tabela 14) permitem a detecção dos herbicidas em níveis de concentração de ng L^{-1} . Além disso, os valores de LD e de LQ obtidos pelo método cromatográfico são inferiores aos valores máximos permitidos – VMP para o DIU e o MET em água potável, de 90 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2011). Portanto, o método desenvolvido foi considerado apto para detectar e quantificar os herbicidas de estudo em águas tratadas visando o abastecimento público.

5.1.3 Precisão

A precisão do método cromatográfico foi avaliada por meio da precisão intracorrída e intercorrída. Os valores de desvios padrões relativos - DPR obtidos para avaliar a precisão intracorrída e intercorrída do método analítico, estão presentes na Tabela 15 e nos Apêndices A e B.

Tabela 15 – Precisão intracorrída e intercorrída do método analítico para os analitos DIU e MET

Agrotóxicos	Método Analítico	
	Precisão intracorrída DPR (%)	Precisão intercorrída DPR (%)
Diuron	4,1	34,5
Metolacoloro	8,1	51,2

Fonte: O autor (2017)

Os valores de DPR calculados para a precisão intracorrída dos herbicidas DIU e MET foram de 4,1 e 8,1%, respectivamente. Estes valores foram considerados suficientes para a análise das amostras em questão, uma vez que, os valores resultaram próximos ao valor máximo aceitável para o DPR de 5%, conforme a ANVISA (2003b). Portanto o método apresentou boa precisão entre os resultados analisados no mesmo dia.

Entretanto, a precisão intercorrída resultou em valores de DPR bem superiores a 5%, não satisfazendo a condição da ANVISA (2003b). Devido aos elevados valores de DPR intercorrídas resultantes da variação entre as áreas dos cromatogramas obtidos para a mesma concentração em dias diferentes, a curva de calibração foi elaborada em cada dia de análise. Outros autores

obtiveram resultados similares em função do tipo de analito com valores de DPR intercorrida de até 23% (MONTAGNER et al., 2014).

Segundo USEPA (2005), a precisão depende do nível de concentração da amostra, por isso, são aceitos valores de DPR maiores para baixas concentrações. A partir da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; Montagner et al., 2014) é possível calcular o valor máximo do DPR aceitável em função da concentração do analito, conforme a Equação 9.

$$DPR < 2^{(1-0,5 \times \log C)} \times 0,67 \quad \text{Equação (9)}$$

Em que:

C: concentração do analito expressa em fração decimal ($60 \text{ ng L}^{-1} = 6 \cdot 10^{-11}$).

Segundo a equação de Horwitz, o valor máximo do DPR para o método analítico, considerando a maior concentração da curva analítica de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, seria de 13,65%. Portanto, os valores de DPR calculados para a precisão intracorrida dos herbicidas DIU e MET apresentados na Tabela 15 estão considerados precisos, uma vez que, os valores dos DPR obtidos são inferiores a 13,65%.

Para avaliar a precisão do ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE por meio da precisão intracorrida e intercorrida, foram realizados ensaios em triplicata para três níveis de concentração (60, 200 e 1000 ng L^{-1}) dos padrões analíticos DIU e MET, em água ultrapura. Os valores obtidos em cada recuperação para os herbicidas DIU e MET estão apresentados nos Apêndices C e D. Os valores de DPR obtidos para avaliar a precisão intracorrida e intercorrida do ensaio de recuperação, estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16 – Precisão intracorrída e intercorrída do ensaio de recuperação, para os analitos DIU e MET

Agrotóxicos	DPR (%)					
	60 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹	
	intracorrída	Intercorrída	intracorrída	Intercorrída	intracorrída	Intercorrída
Diuron	25,7	8,8	4	4,4	14,7	11,1
Metolacoloro	14,4	4,3	9,5	2	13,1	3,3

Fonte: O autor (2017)

Na Tabela 16 percebe-se que a maioria dos valores de DPR para os analitos DIU e MET foram superiores a 5%, critério da ANVISA (2003b). De acordo com a equação de Horwitz os valores máximos aceitos de DPR para a recuperação de 60, 200 e 1000 ng L⁻¹ seriam de 46,3; 38,6; 30,2%, respectivamente. Portanto, os valores de DPR do ensaio de recuperação presentes na Tabela 16 para a precisão intracorrída e intercorrída dos herbicidas DIU e MET, em todos os níveis de concentração, podem ser considerados satisfatórios.

Montagner et al. (2014) nos ensaios de recuperação utilizando 12 agrotóxicos em água ultrapura, também encontraram valores altos de DPR. Para a recuperação dos analitos com concentração de 10 ng L⁻¹ os valores de DPR variaram de 3 a 62%; com concentração de 150 ng L⁻¹, variaram de 5 a 15%; e com concentração de 1000 ng L⁻¹, variaram de 12 a 24%.

5.1.4 Exatidão

A exatidão do método analítico foi avaliada com base nos ensaios de recuperação de amostras por extração/concentração em SPE. A recuperação foi avaliada utilizando amostras de águas sintéticas (água ultrapura) fortificadas em três níveis de concentração (60, 200, 1000 ng L⁻¹), além do branco (amostra de água ultrapura sem fortificação). A recuperação do branco foi realizada em duplicata e as demais recuperações foram realizadas em triplicatas, sendo que as determinações ocorreram em três dias diferentes. Os valores obtidos em cada recuperação para os herbicidas DIU e MET estão apresentados nos Apêndices C e D, respectivamente. Os valores de

recuperação obtidos para avaliar a exatidão intracorrida e intercorrida do método analítico, estão presentes na Tabela 17.

Tabela 17 – Recuperação dos analitos DIU e MET

Agrotóxicos	Recuperação (%)					
	60 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹	
	intracorrida	intercorrida	intracorrida	intercorrida	intracorrida	intercorrida
Diuron	107,9	99,4	95,7	93,7	98,1	88,4
Metolacoloro	101,4	98,9	87,5	88,9	86,5	83,5

Fonte: O autor (2017)

A recuperação do branco não apresentou pico característico nos tempos e transições selecionadas para os analitos de estudo. De acordo com a Tabela 16 e a Tabela 17, as recuperações para o analito DIU nas concentrações de 60, 200 e 1000 ng L⁻¹, intracorridas foram de 95,7 a 107,9%, e os valores de DPR intracorrida variam de 4,0 a 25,7%; as recuperações intercorrida variaram de 88,4 a 99,4%, e os valores de DPR intercorrida variam de 4,4 a 11,1%. Para o analito MET as recuperações intracorrida variaram de 86,5 a 101,4%, e os valores de DPR intracorrida variam de 9,5 a 14,4%; as recuperações intercorrida variaram de 83,5 a 98,9% e os valores de DPR intercorrida variam de 2,0 a 4,3%.

As recuperações determinadas no presente estudo são condizentes com as recuperações obtidas pelo estudo de Rizzetti et al. (2016). Os autores avaliaram a recuperação de diferentes agrotóxicos em água nas concentrações de 10, 50 e 100 µg L⁻¹. Para a exatidão intracorrida as recuperações de DIU variaram entre 77 e 101%, e os valores de DPR variaram entre 3 e 11%. A exatidão intercorrida avaliada para a recuperação de 50 µg L⁻¹ foi de 87%, com DPR de 9%.

As recuperações intracorridas de MET variaram entre 81 e 110%, com DPR entre 1 e 10%. E para a exatidão intercorrida avaliada para a recuperação de 50 µg L⁻¹, a recuperação foi de 101% com DPR de 9%.

Desta forma, os valores de recuperação obtidos no estudo atenderam ao intervalo estabelecido pela ANVISA (2003b) que varia entre 70 a 130%, comprovando que o método de preparo de amostras e análise utilizado

apresenta boa capacidade de recuperar os analitos de estudo presentes nas amostras, mesmo em baixos níveis de concentração.

5.1.5 Efeito matriz

O efeito matriz é expresso como a porcentagem entre a concentração medida do analito na matriz pela concentração medida na fase móvel. Neste estudo, a fase móvel com 90/10 (v/v) de água ultrapura/metanol e as matrizes de água superficial e de água tratada, foram fortificados com os padrões de DIU e MET em 6 níveis de concentração que variaram de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados do efeito matriz calculados estão mostrados na Tabela 18 e no Apêndice E.

Tabela 18 - Efeito matriz da água superficial e da água tratada para os analitos DIU e MET

Agrotóxicos	Efeito Matriz (%)	
	Água superficial	Água tratada
Diuron	- 39	- 15
Metolacoloro	+ 4	+ 22

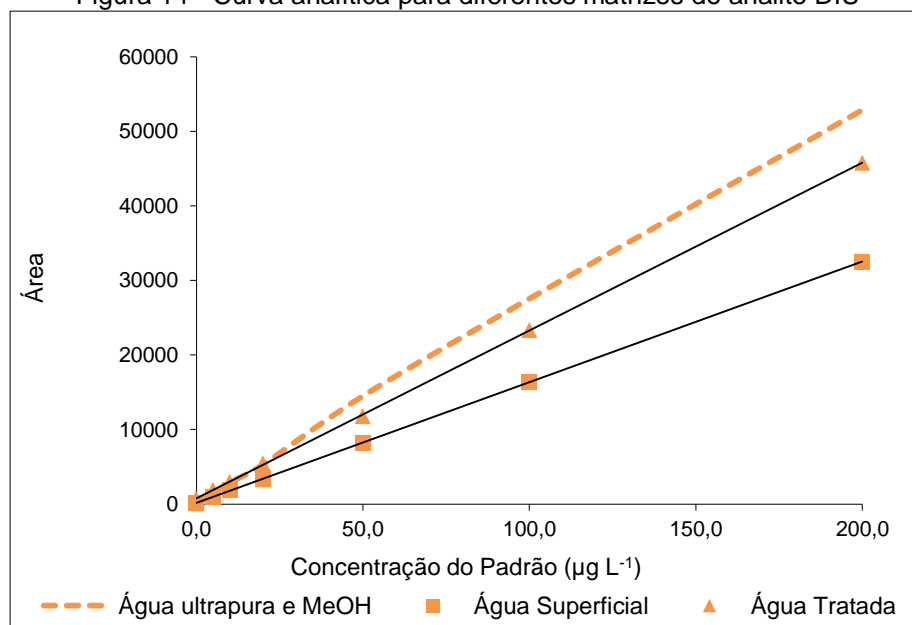
Fonte: O autor (2017)

Para o DIU as matrizes de água superficial e de água tratada, tiveram um efeito negativo, ou seja, a matriz causou supressão do sinal do analito de 39 e 15%, respectivamente. Segundo Zini (2016), as águas do rio Guaíba também causaram supressão do sinal do DIU (22,7%). Já para o MET, contrariando o esperado, as matrizes de água superficial e água tratada tiveram um efeito positivo e, além disso, a água tratada aumentou o sinal do analito em 22%, enquanto a água superficial aumentou o sinal em 4%. No trabalho de Mazzella et al. (2008) também foi relatado o efeito matriz positivo para o analito MET na matriz de água superficial de 4%.

Segundo Caldas et al. (2011) as amostras de água superficiais podem causar a redução do sinal analítico devido a presença de espécies iônicas, ou matéria orgânica como os ácidos húmicos, quando analisadas sob condições alcalinas. No entanto, neste trabalho, este efeito foi observado apenas para o DIU com supressão de 39%.

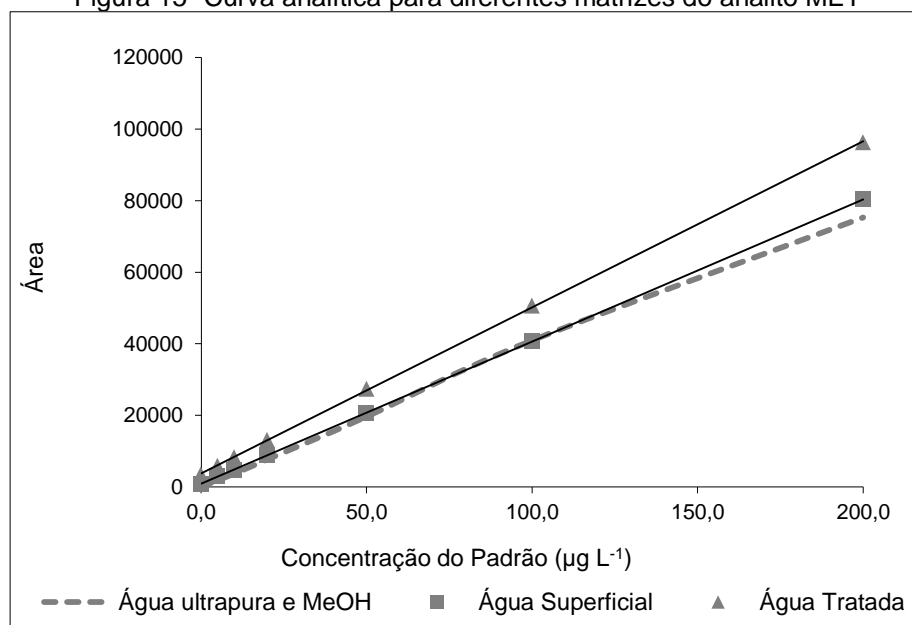
A Figura 14 e a Figura 15 apresentam os gráficos da curva analítica obtidas em fase móvel, água superficial e água tratada, para os analitos DIU e MET, respectivamente.

Figura 14 - Curva analítica para diferentes matrizes do analito DIU



Fonte: O autor (2017)

Figura 15- Curva analítica para diferentes matrizes do analito MET



Fonte: O autor (2017)

Estes resultados indicam a necessidade de se avaliar o efeito matriz para as condições de estudo ou similares, devido à variabilidade do efeito matriz em função do tipo de analito de interesse e da amostra analisada.

5.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO TIBAGI

Para seleção dos agrotóxicos de estudo foram realizadas três coletas de água bruta do rio Tibagi, entre os meses de agosto de 2016 e fevereiro de 2017. Os resultados obtidos das análises de agrotóxicos são apresentadas na Tabela 19.

Entre os agrotóxicos quantificados no corpo hídrico em ordem decrescente de concentração máxima estão a atrazina ($177,4 \mu\text{g L}^{-1}$), metolaclo (43,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), carbendazim (20,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), imidacloprido (10,3 $\mu\text{g L}^{-1}$), tebuconazol (8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$), diuron (5,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), malation (4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), clomazona (3,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) e simazina (2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 19 – Análise de diferentes agrotóxicos realizada para o rio Tibagi

Agrotóxico	Coletas Rio Tibagi			VMP CONAMA 357/2005 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP Portaria MS 2914/2011 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	08/08/2016 ng L^{-1}	05/12/2016 ng L^{-1}	09/02/2017 ng L^{-1}		
Malation	NQ	NQ	4,0	0,1	-
Clomazona	NQ	3,9	NQ	-	-
Tebuthiuron	NQ	NQ	NQ	-	-
Hexazinona	ND	NQ	NQ	-	-
Atrazina	8,2	177,4	60,8	2	2
Carbendazim	NQ	9,2	20,7	-	120,0 (+benomil)
Diuron	NQ	5,2	3,8	-	90
Tebuconazol	5,0	6,0	8,8	-	180
Carbofurano	ND	NQ	ND	-	7
Ametrina	NQ	NQ	NQ	-	-
Imidacloprido	NQ	5,6	10,3	-	-
Alaclor	ND	ND	ND	20	20
Fluroxipir	ND	ND	ND	-	-
Imazaquim	ND	ND	NQ	-	-
Imazetapir	NQ	ND	NQ	-	-
Metolaclo	NQ	4,1	43,0	10	10
Simazina	NQ	2,2	NQ	2	2

ND: não detectado; NQ: não quantificável; (-): VMP não estabelecido

Fonte: O autor (2017)

Conforme a Tabela 19, a concentração de agrotóxicos no corpo hídrico apresenta certa sazonalidade, uma vez que as maiores concentrações residuais de agrotóxico ocorreram entre os meses de dezembro e fevereiro que correspondem a épocas de plantio das culturas de soja, milho e trigo, sujeitas à aplicação de defensivos e de maiores precipitações.

Com exceção do agrotóxico clomazona e imidacloprido entre os agrotóxicos quantificados, todos apresentam um valor máximo permitido – VMP estabelecido pela Resolução CONAMA N° 357 /2005 para águas superficiais, ou pela Portaria MS 2914/2011 para a água potável.

Percebe-se que as concentrações dos agrotóxicos em águas superficiais foram detectadas na ordem de grandeza de ng L^{-1} , portanto, abaixo do VMP para as duas normas regulamentadoras. No entanto, devido à natureza destes compostos, a elevada estabilidade e possíveis riscos à saúde podem ocasionar efeitos acumulativos e sinérgicos ao meio ambiente. Portanto, devem ser monitorados e controlados pela sociedade e órgãos competentes.

No presente trabalho, os dois agrotóxicos selecionados para o estudo de tratabilidade de água visando o abastecimento público foram os herbicidas diuron e metolacoloro, que correspondem aos herbicidas indicados para uso nas culturas de soja, milho e trigo, as principais culturas agrícolas do estado. Além disso, o Paraná é o segundo maior consumidor nacional de diuron e o metolacoloro foi segundo agrotóxico com maior concentração medida no rio Tibagi no mês de fevereiro.

5.3 EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE

5.3.1 Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Para realizar os experimentos de tratabilidade de água foi inicialmente realizada a caracterização da água de estudo coletada do rio Tibagi. Os parâmetros físicos, químicos, biológicos analisados e a concentração inicial dos herbicidas DIU e MET estão presentes na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros de caracterização da água de estudo

Parâmetros	Média
pH	7,43
Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50
Cor aparente (uH)	149,33
Cor verdadeira (uH)	43,06
Turbidez (uT)	21,67
Alcalinidade total ($\text{mg CaCo}_3 \text{ L}^{-1}$)	15,00
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	48,64
Dureza total ($\text{mg CaCo}_3 \text{ L}^{-1}$)	15,60
Absorbância 254 (nm)	0,22
Ntotal (mg N L^{-1})	1,30
Sólidos Dissolvidos totais (mg L^{-1})	25,63
Alumínio (mg Al L^{-1})	ND
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	21,03
Diuron ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND
Metolacoloro ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND

ND: não detectado
 Fonte: O autor (2017)

De acordo com a Tabela 20, a água coletada apresentou características físico-químicas de um manancial de abastecimento sem indícios de contaminação específica por material em suspensão devido aos valores de turbidez, cor aparente e concentração de sólidos dissolvidos totais, com ausência de DIU e MET em concentrações detectáveis. Assim, estes resultados indicam que a qualidade da água não apresenta características que possam comprometer a representatividade da água a ser utilizada nos experimentos.

5.3.2 Experimento 1A – Determinação das condições de coagulação

Com o propósito de obter a condição de coagulação química mais adequada para a água de estudo, foi elaborado o diagrama de coagulação, utilizando o coagulante comercial cloreto de polialumínio - PAC. O diagrama foi obtido pela execução de ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em jarreste. As faixas de pH estudadas foram de 6,00 a 7,50 e as dosagens de coagulante PAC variaram entre 2 e 12 mg L^{-1} de Al. Os resultados de remoção de turbidez e cor para a velocidade de sedimentação de 1,0 cm min^{-1} estão presentes na Figura 16 e na Figura 17, respectivamente.

Figura 16 – Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min^{-1} em relação à turbidez / Experimento 1A

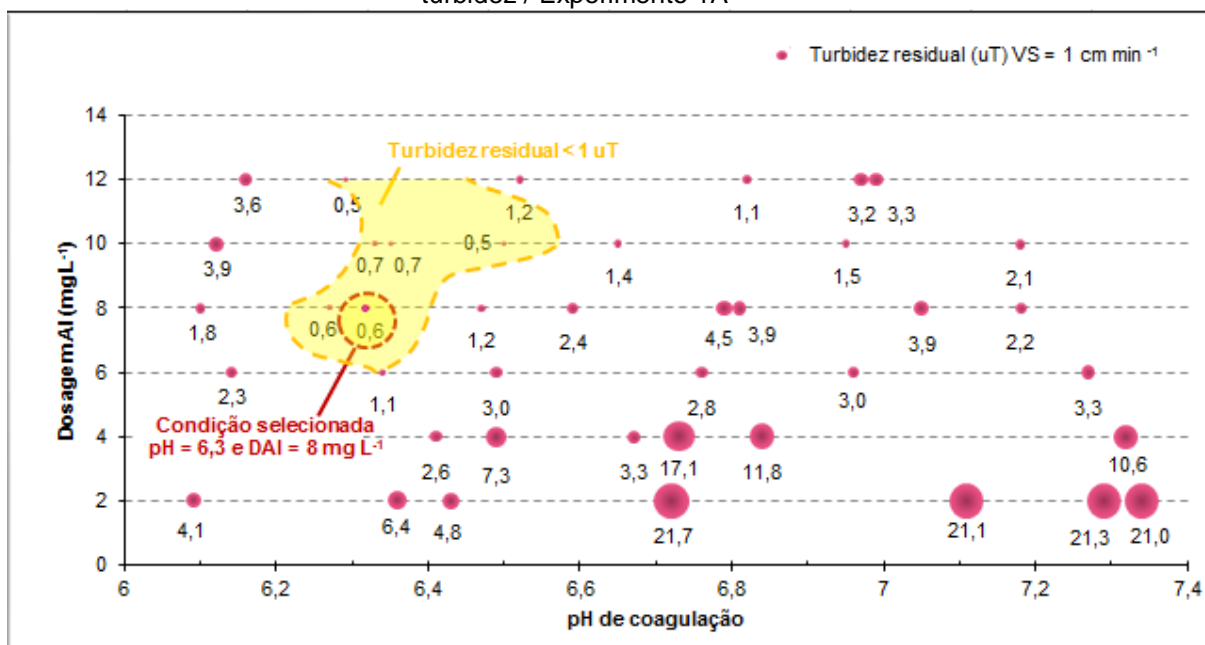
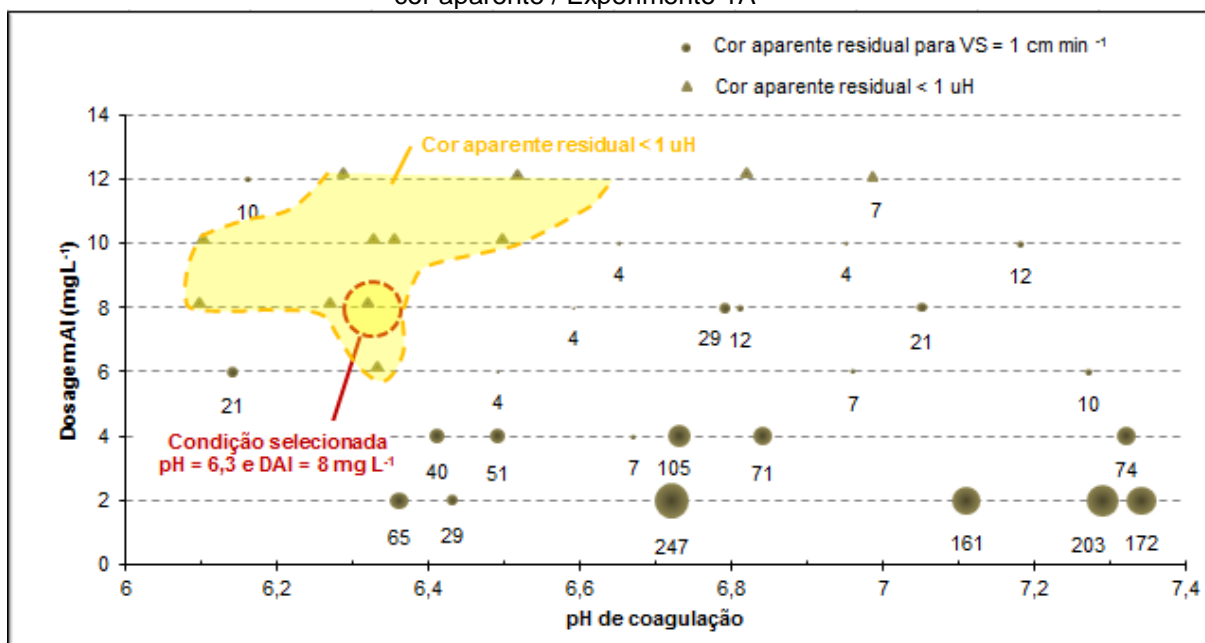


Figura 17 - Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min^{-1} em relação à cor aparente / Experimento 1A



A partir dos diagramas de coagulação (Figura 16 e Figura 17) observa-se que as dosagens de Al compreendidos entre 6 e 12 mg L^{-1} e as faixas de pH entre 6,2 e 6,6 foram eficientes na remoção de cor e turbidez da água de estudo, sendo que para remoção de cor a faixa de pH ótimo foi maior, variando entre 6,1 e 6,6.

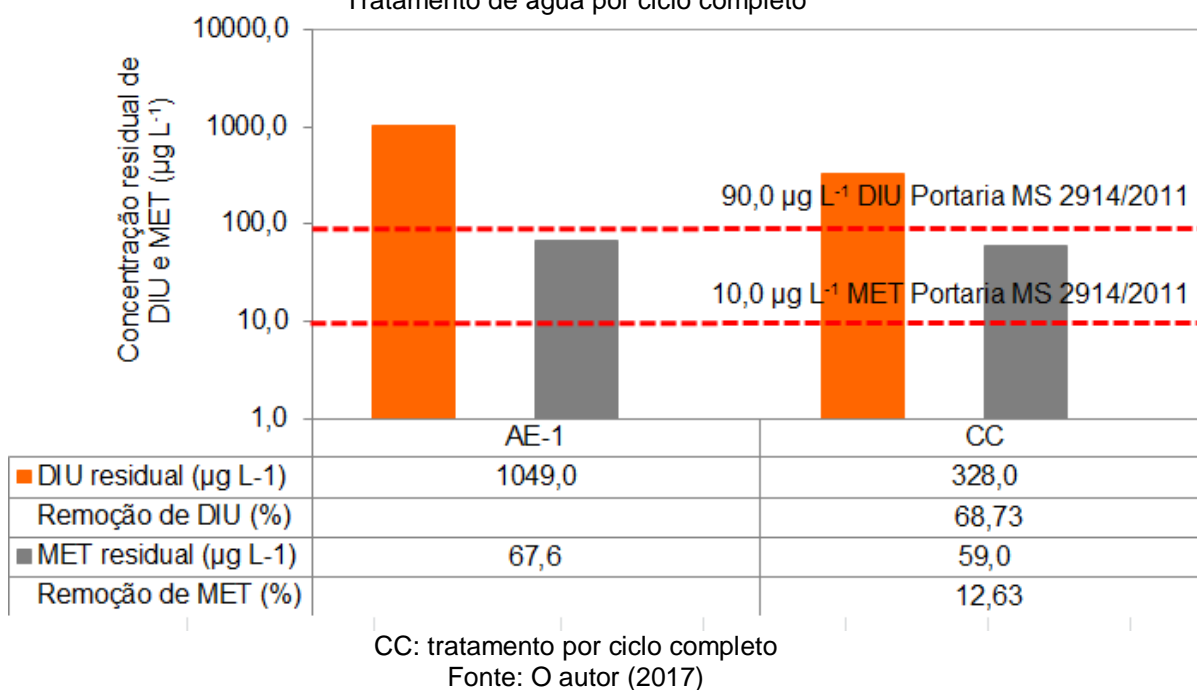
Considerando que para a condição de coagulação com pH de 6,3 e dosagem de 8 mg L^{-1} de Al os valores residuais de turbidez e cor aparente foram menores do que 1 uT e 1 uH , respectivamente, e que o aumento da dosagem de coagulante não resultou em melhora expressiva destes parâmetros, com variação apenas nos valores de turbidez entre 0,5 e 0,7 uT, as condições de coagulação selecionadas para os ensaios de tratabilidade de água foram: dosagem de coagulante de 8 mg L^{-1} de Al e pH de coagulação de 6,3.

Vale ressaltar que a mesma dosagem de 8 mg L^{-1} de Al aplicada a água de estudo próxima ao natural resultou em limitada eficiência, com valores de turbidez entre 3,9 e 2,2 uT e cor aparente entre 21 e 12 uH.

5.3.3 Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo

A simulação do tratamento de água por ciclo completo foi realizada em escala de bancada no equipamento jarteste, para as condições de coagulação determinada no item 5.3.2, utilizando-se a água de estudo AE1 (água bruta do rio Tibagi, fortificada com $1049,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e $67,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de MET). As concentrações residuais dos agrotóxicos de estudo após o tratamento de ciclo completo estão presentes na Figura 18.

Figura 18- Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento / Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo



Devido às características dos analitos e a dificuldade de preparação da água de estudo em função das massas reduzidas dos padrões, as concentrações finais de DIU e MET diferiram substancialmente das concentrações previstas de 1000 e 100 µg L⁻¹ no planejamento experimental e resultaram em 1049,0 e 67,6 µg L⁻¹, respectivamente.

O tratamento de água por ciclo completo removeu 68,7% do DIU e 12,6% do MET inicialmente presentes na água de estudo (Figura 18). Esta diferença de eficiência de remoção pode estar relacionada às características do próprio analito.

Comparado com dados da literatura, a remoção por ciclo completo obtida para o herbicida DIU foi elevada. Nos estudos de tratabilidade para remoção do DIU utilizando a técnica de ciclo completo, Voltan (2014), com água de estudo com 23,4 mg L⁻¹, e Paschoalato et al. (2008), com água de estudo com 16,67 mg L⁻¹, obtiveram uma eficiência de remoção de 29 e 5%, respectivamente. Vale ressaltar que os estudos relatados utilizaram água sintética e produto comercial para fortificação de DIU, condições que diferiram do presente estudo.

Além disso, segundo Voltan (2014) a remoção dos herbicidas no tratamento de ciclo completo ocorre provavelmente devido à adsorção dos mesmos na matéria orgânica e na argila dissolvida, que ao serem removidas

do meio líquido, removem junto os agrotóxicos adsorvidos. Este fato pode também ter contribuído para o aumento de eficiência observado neste trabalho.

Já a eficiência de remoção para o herbicida MET foi muito próxima à obtida por Miltner et al. (1998), na qual após o tratamento por ciclo completo a concentração de MET removida foi de 11%, utilizando água de estudo com concentração inicial de $34,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações residuais da água produzida pelo tratamento de ciclo completo foram de $328 \mu\text{g L}^{-1}$ para o DIU e de $59 \mu\text{g L}^{-1}$ para o MET (Figura 18), valores bem acima do VMP estabelecido Portaria MS 2914/2011, de 90 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para o DIU e MET, respectivamente. Os resultados de remoção dos agrotóxicos confirmam os resultados obtidos por outros autores de que o tratamento de ciclo completo não é suficiente para remoção dos agrotóxicos considerando os limites da Portaria (PASCHOALATO et al 2008; VOLTAN, 2014; MILTNER et al., 1989).

Os valores absolutos e as porcentagens de remoção de cor aparente, turbidez, absorvância, alumínio residual aferidas da água AE1 tratada por ciclo completo, estão presentes na Tabela 21.

Tabela 21 - Características da água AE1 antes e após tratamento e % de remoção / Experimento 1B – Tratamento de água por ciclo completo

Parâmetros	AE1	CC		VMP Portaria MS 2914/2011
	Valor	Valor	% Remoção	
pH	7,43	6,36	-	6,0 a 9,5
Alcalinidade total (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	15,00	11,25	25,00	-
Cor aparente (uH)	149,33	ND	100,00	15
Cor verdadeira (uH)	43,06	ND	100,00	-
Turbidez (uT)	21,67	0,18	99,18	0,5
Absorvância 254 (nm)	0,220	0,093	57,73	-
Alumínio (mg L^{-1})	ND	0,003	-	0,2

ND: Não detectado

CC: Ciclo completo

Fonte: O autor (2017)

Analisando os dados apresentados na Tabela 21, observa-se que o pH da água tratada foi reduzida em relação ao pH inicial da AE1. A redução do pH pode estar associada à utilização do coagulante PAC, e conseqüente formação de hidróxidos de alumínio na etapa de coagulação, com consumo de alcalinidade. No entanto, de acordo com a Portaria MS 2914/2011 o pH da

água potável deve estar entre 6,0 e 9,5 e portanto, a água tratada atendeu a portaria em relação a este parâmetro. Considerando os parâmetros de cor aparente e de cor verdadeira, o tratamento de ciclo completo foi eficaz em sua remoção produzindo águas com valores de cor inferiores ao LD de 1,0 uH, atendendo ao padrão organoléptico de cor aparente para águas de abastecimento público estabelecida pela Portaria MS 2914/2011, cujo VMP é 15 uH. O parâmetro alumínio residual na água tratada também atendeu o padrão organoléptico da respectiva Portaria cujo VMP é de 0,2 mg L⁻¹.

A remoção de turbidez da água tratada por ciclo completo resultou em uma eficiência superior a 99%, com turbidez remanescente de 0,18 uT, atendendo portanto ao VMP do parâmetro turbidez de 0,5 uT, para 95% das amostras tratadas por filtração rápida, estabelecido pela Portaria MS 2914/2011.

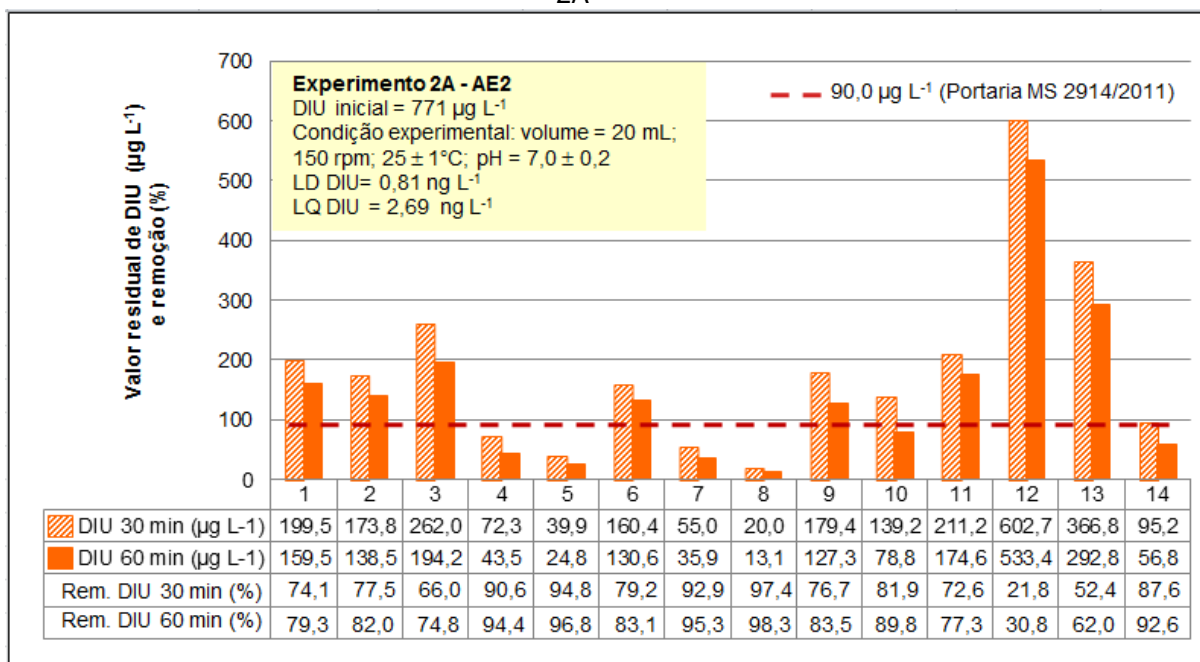
A absorvância da AE1 diminui após o tratamento por ciclo completo, evidenciando indiretamente a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água.

Como o tratamento por ciclo completo não foi eficaz na remoção dos herbicidas DIU e MET em relação aos limites de potabilidade, estes resultados comprovam a necessidade de se realizar a associação de processos complementares ao tratamento de água por ciclo completo para atender aos parâmetros de potabilidade da Portaria 2914/2011.

5.3.4 Experimento 2A – Seleção do CAP para remoção dos herbicidas DIU e MET

Para seleção do carvão ativado pulverizado - CAP para remoção dos agrotóxicos de estudo, utilizou-se a água AE2 (água ultrapura fortificada com 771,0 µg L⁻¹ de DIU e 116,9 µg L⁻¹ de MET) e dosagem de CAP de 20 mg L⁻¹. Foram analisadas as concentrações residuais dos analitos após o tempo de contato de 30 e 60 min com os carvões. Os resultados referentes às concentrações residuais de DIU e de MET estão presentes na Figura 19 e na Figura 21, respectivamente.

Figura 19 – Concentração residual e remoção de DIU para os CAPs amostrados / Experimento 2A



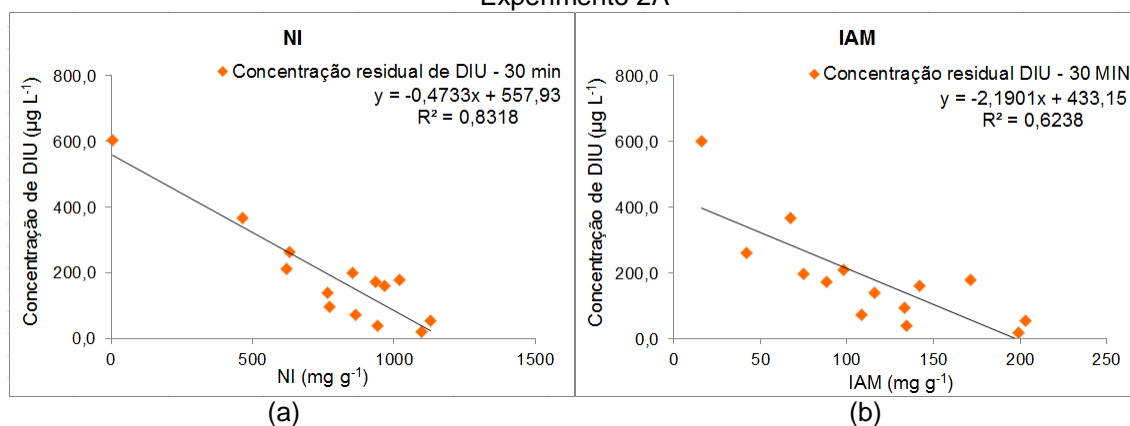
Fonte: O autor (2017)

Os melhores CAPs para remoção de diuron nos dois tempos de contato, em ordem decrescente de eficiência de remoção foram: CAP8^(*), CAP5, CAP7^(*) e CAP4, conforme a Figura 19.

Devido ao valor reduzido de massa molecular do DIU (233,1 g mol⁻¹), pode-se observar que as menores concentrações residuais do agrotóxico ocorreram para os CAPs com maiores valores de NI, fato já esperado uma vez que o NI está relacionado à microporosidade do carvão.

Os resultados de DIU residuais obtidos no tempo de contato de 30 min, foram correlacionados ao IF, NI e ao IAM característicos de cada CAP analisado. Não foi observado correlação para a característica IF, uma vez que, o coeficiente de determinação - R² foi inferior a 0,001. Na Figura 20, são apresentados os gráficos de correlação entre a concentração residual de DIU e os valores de NI e IAM dos CAPs amostrados.

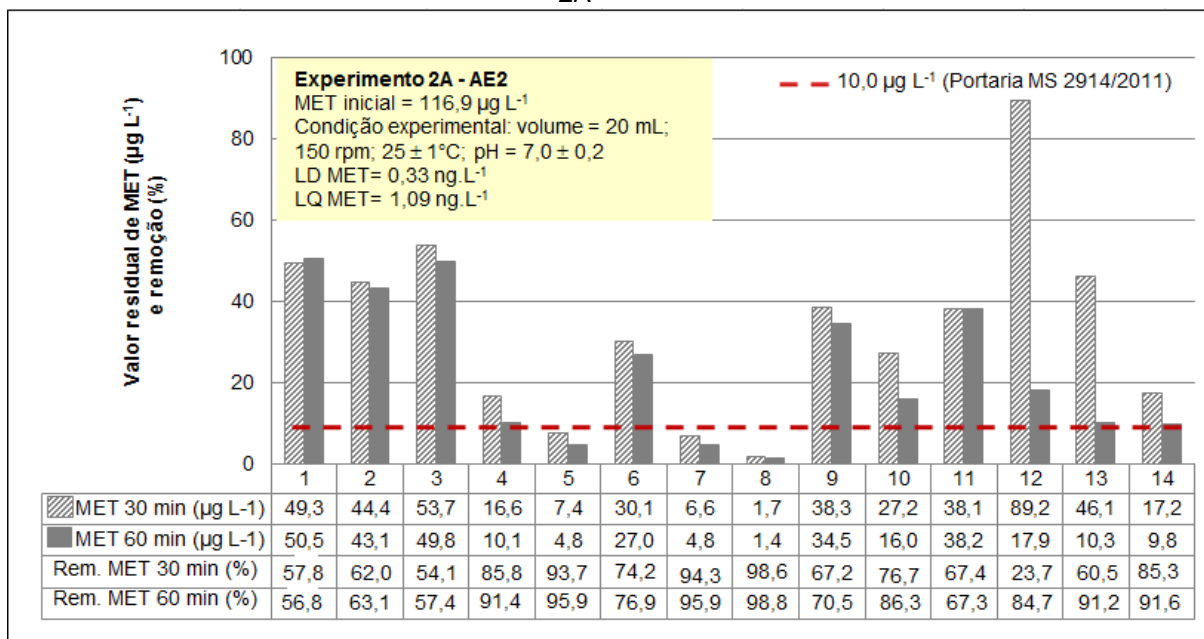
Figura 20 – Concentração residual de DIU e valores de NI (a) e IAM (b) dos CAPs amostrados / Experimento 2A



Fonte: O autor (2017)

Na Figura 20 pode-se observar que conforme já relatado, o NI, relacionado à microporosidade do carvão, apresentou maior influência na adsorção do analito DIU, com coeficiente de determinação - R^2 de 0,8318. De fato, a massa ou tamanho molecular do DIU não requer a existência de mesoporos para ser adsorvida, uma vez que, a correlação com o IAM, relacionado à mesoporosidade do carvão, foi menor (com valor de $R^2 = 0,6238$) em relação à correlação obtida com o NI.

Figura 21 - Concentração residual e remoção de MET para os CAPs amostrados / Experimento 2A

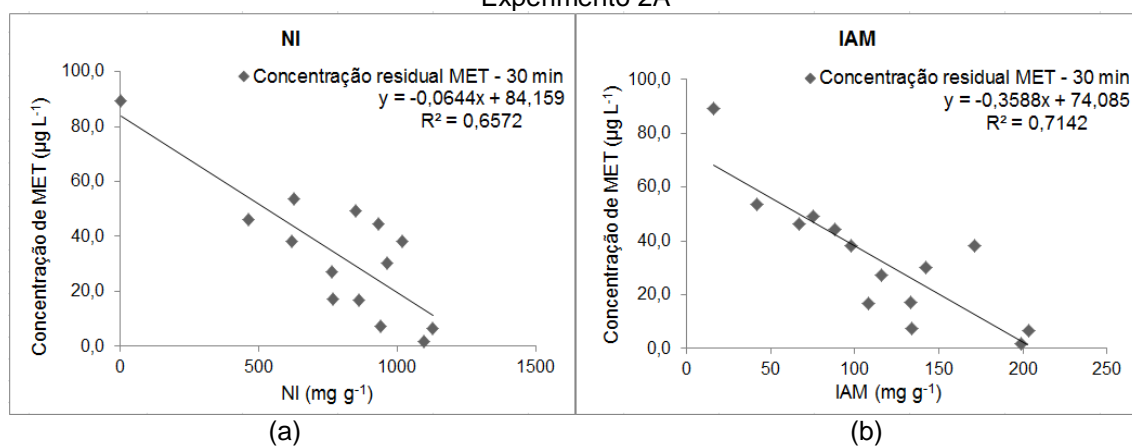


Fonte: O autor (2017)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21, os melhores CAPs para remoção do MET nos dois tempos de contato, em ordem decrescente de eficiência de remoção foram o CAP8^(*), CAP7^(*) e o CAP5.

Os resultados de MET residuais obtidos no tempo de contato de 30 min, foram correlacionados ao IF, NI e ao IAM característicos de cada CAP analisado. Para o MET também não foi observado correlação para a característica IF, uma vez que, o coeficiente de determinação - R² foi inferior a 0,001. Na Figura 22, são apresentados os gráficos de correlação entre a concentração residual de MET e os valores de NI e IAM dos CAPs amostrados.

Figura 22 - Concentração residual de MET e os valores de IAM e NI dos CAPs amostrados / Experimento 2A



Fonte: O autor (2017)

De acordo com a Figura 22, diferente do esperado devido ao reduzido valor da massa molecular do MET ($283,8 \text{ g mol}^{-1}$), o IAM, relacionado à mesoporosidade do carvão, apresentou maior influência na adsorção do agrotóxico, com coeficiente de determinação R² de 0,7124. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que, de acordo com a caracterização dos carvões amostrados, os carvões com os maiores valores de NI apresentaram também os maiores valores de IAM. Além disso, o valor de correlação com o NI (R² = 0,6572) foi próximo ao valor obtido com o IAM.

Entre os CAPs amostrados, os CAPs 8^(*), 5 e o 7^(*) que proporcionaram a obtenção dos melhores resultados de adsorção para os analitos DIU e MET, correspondem aos carvões com elevados valores de NI e de IAM. Entretanto, percebe-se que outros fatores como origem da matéria-prima, método de ativação do carvão também devem ter influenciado na adsorção dos analitos,

uma vez que, o CAP9 com elevado valor de NI e IAM, não resultou em maiores eficiências de adsorção dos agrotóxicos, e que os CAPs 4 e 5, com menores valores de NI e IAM, resultaram em maiores eficiências de adsorção.

Embora o CAP8^(*) tenha apresentado o melhor resultado de remoção para os dois herbicidas de estudo, neste trabalho optou-se por utilizar o CAP5 nacional pelo fato de ter apresentado desempenho de remoção muito similar ao CAP8^(*), e também devido aos custos reduzidos e à facilidade de obtenção e aplicação em escala real.

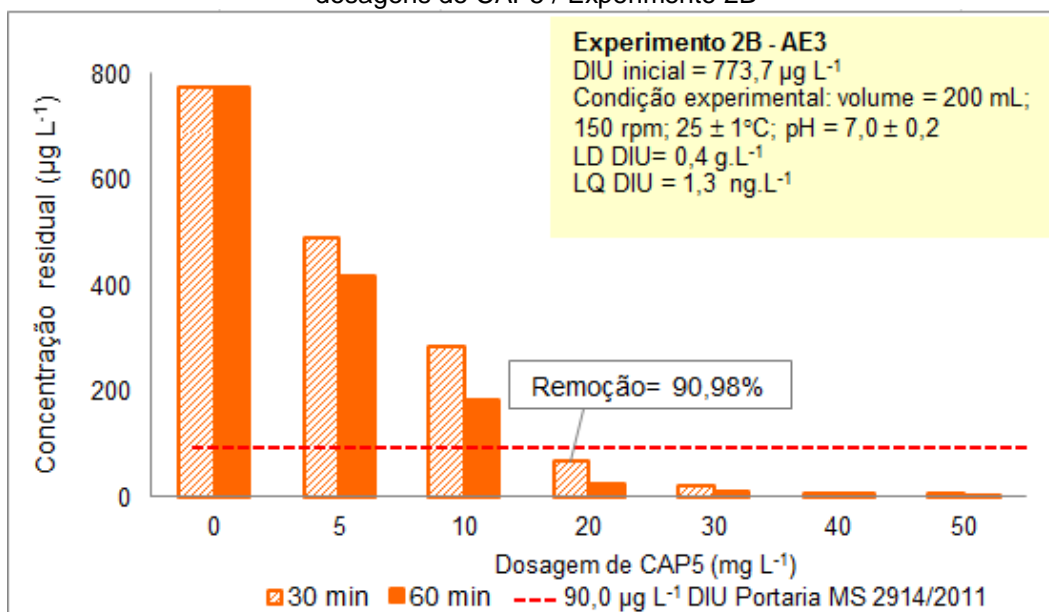
5.3.5 Experimento 2B – Determinação das condições de adsorção para aplicação do CAP selecionado

A fim de determinar as condições de adsorção do CAP5 selecionado para aplicação no tratamento de ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado, foi realizado o Experimento 2B. Primeiramente, foram utilizadas diferentes dosagens do CAP5 (10 a 50 mg L⁻¹) para as águas de estudo AE3 e AE4, para avaliar a capacidade de adsorção para cada composto e tempos de contato de 30 e 60 min.

No entanto, devido às dificuldades de homogeneização pelas características dos próprios analitos e as massas reduzidas dos padrões utilizadas na preparação das águas de estudo, as concentrações dos agrotóxicos DIU e MET nas águas de estudo diferiram das concentrações previstas e resultaram em 773,7 e 181,9 µg L⁻¹, respectivamente.

A Figura 23 e a Figura 24 apresentam os resultados de adsorção para os herbicidas DIU em AE3 e MET em AE4, respectivamente.

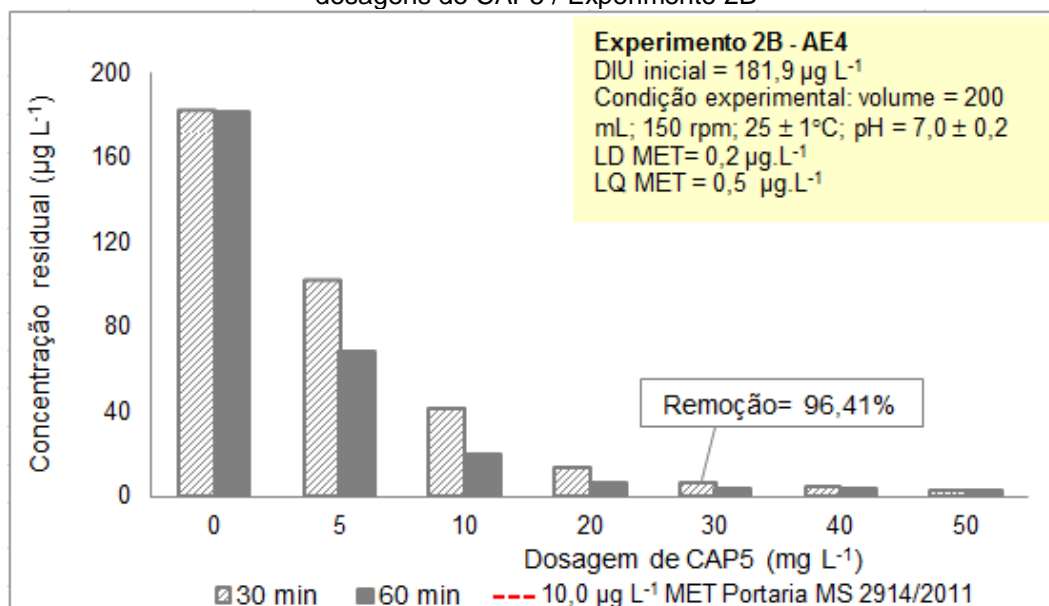
Figura 23 - Concentração residual de DIU em AE3 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 / Experimento 2B



Fonte: O autor (2017)

De acordo com a Figura 23, observa-se que a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP5 foi suficiente para remover o analito DIU abaixo do VMP de 90 µg L⁻¹ estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, resultando em valores residuais de 69,8 e 25,11 µg L⁻¹ para os tempos de contato de 30 e 60 min, respectivamente.

Figura 24 - Concentração residual de MET em AE4 para diferentes tempos de conato e dosagens de CAP5 / Experimento 2B

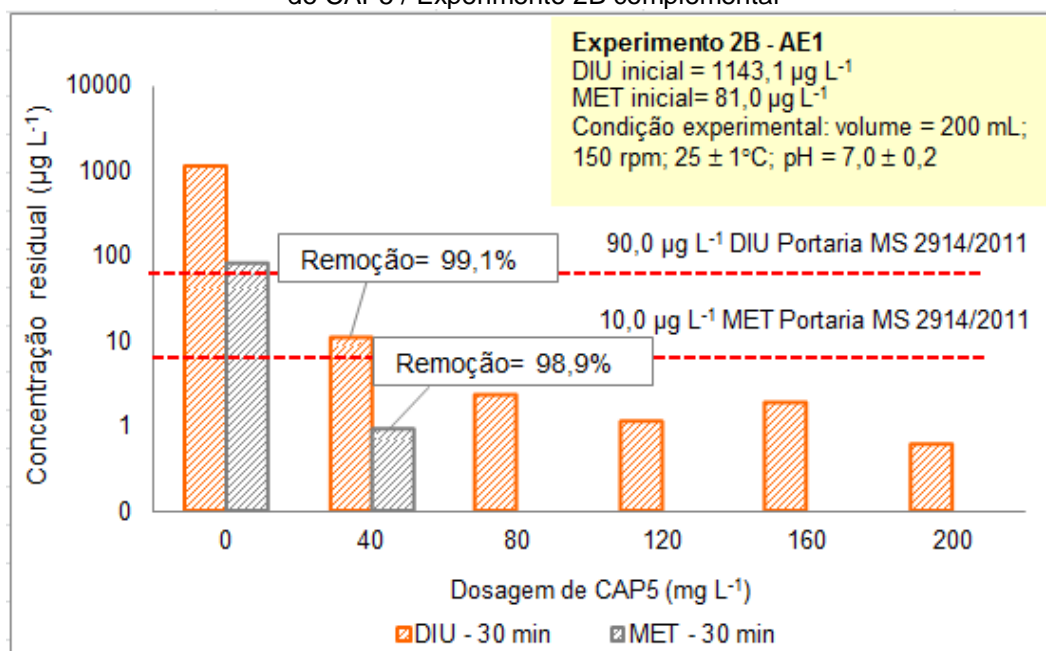


Fonte: O autor (2017)

Observa-se na Figura 24 que para o tempo de contato de 60 min, a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP5, resultou em uma concentração residual de 6,5 µg L⁻¹ de MET, abaixo do VMP de 10 µg L⁻¹ estabelecido para o MET pela Portaria MS 2914/2011. No entanto, para o tempo de contato de 30 min a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP5, resultou em uma concentração residual de 14,1 µg L⁻¹, não atendendo a referida Portaria. Para o tempo de contato de 30 min, apenas dosagens iguais ou superiores a 30 mg L⁻¹ de CAP5 foram capazes de produzir águas com residuais de MET inferiores ao limite da Portaria.

Conforme já relatado, posteriormente, tendo em vista as condições de aplicação do Experimento 2C, foi realizado um experimento complementar, a fim de avaliar a influência do uso de água natural com fortificação de ambos agrotóxicos de estudo DIU e MET. A Figura 25 apresenta os resultados obtidos para o experimento de determinação da condição de adsorção do CAP5 para a AE1.

Figura 25 - Concentração residual dos herbicidas DIU e MET em AE1 para diferentes dosagens de CAP5 / Experimento 2B complementar



A partir da Figura 25, percebe-se que a dosagem de 40 mg L⁻¹ de CAP5, com tempo de contato de 30 min, resultou para a água AE1, em residuais de

DIU e MET de 10,7 e 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, atendendo assim, aos valores de VMP estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.

Vale ressaltar que os resultados compatíveis com a referida Portaria foram obtidos no Experimento 2B para as AE3 e AE4, somente com as dosagens de 20 e 30 mg L^{-1} de CAP5 para os analitos DIU e MET, respectivamente. Assim, no Experimento complementar, a dosagem inicial foi definida em 40 mg L^{-1} , considerando os efeitos negativos relacionados à possibilidade de competição entre os herbicidas DIU e MET e os constituintes da água bruta do rio Tibagi, pelos mesmos sítios de adsorção do carvão, o que diminuiria a eficiência de remoção dos agrotóxicos DIU e MET.

Assim, considerando que a água estudo utilizada no experimento de tratamento por ciclo completo associada à adsorção em CAP - Experimento 2C é natural e composta pelos herbicidas DIU e MET, adotou-se a dosagem de 40 mg L^{-1} de CAP5, por oferecer uma margem de segurança para a produção de águas que atendam os limites de potabilidade para os agrotóxicos DIU e MET estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.

5.3.6 Experimento 2C – Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP

O tratamento de água por ciclo completo com coagulação associada à adsorção com CAP, utilizou o CAP5, selecionado no item 5.3.4, e a dosagem de 40 mg L^{-1} , selecionada no item 5.3.5 e a AE1.

No Experimento 2C foi avaliada a adição do CAP em duas etapas distintas do tratamento. Primeiramente, o CAP5 foi adicionado 1 min após o início da coagulação e a água produzida foi denominada no presente estudo como CAP5 40 mg L^{-1} (30 min). Posteriormente, foi avaliado o emprego do CAP5 na captação de água bruta na ETA, com sua adição 30 min antes do início da coagulação, e a água produzida foi denominada no presente estudo como CAP5 40 mg L^{-1} (60 min).

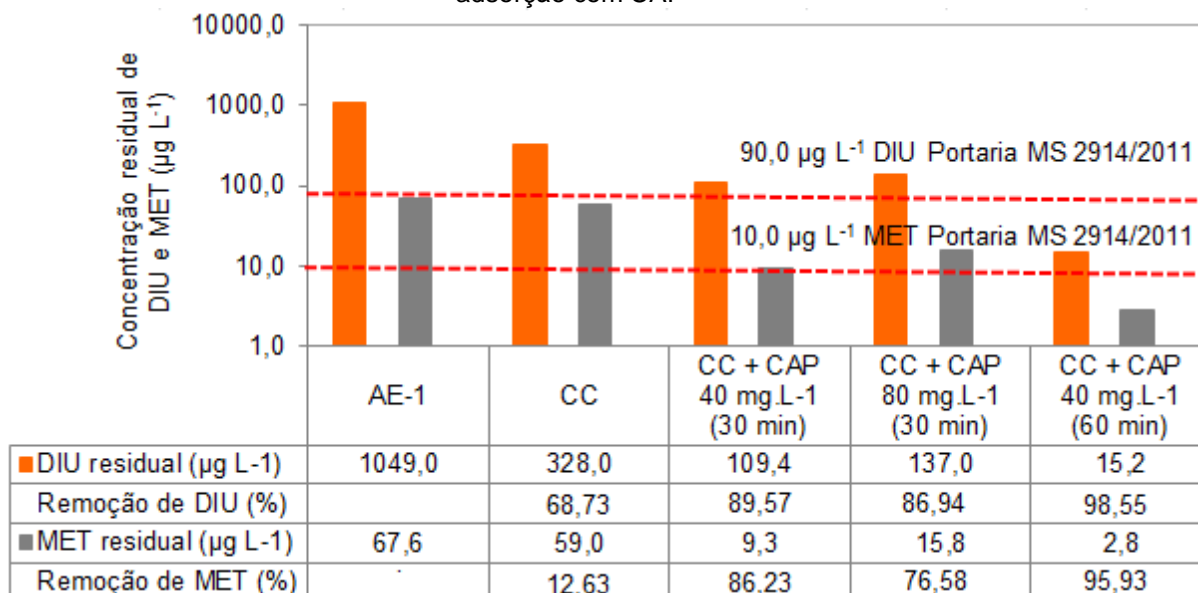
De acordo com a Figura 26, o tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP5 40 mg L^{-1} (30 min) resultou em uma eficiência de remoção de 89,57% para o DIU e 86,23% para o MET, com concentrações residuais de 109,4 e de 9,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a dosagem de 40 mg L^{-1} de

CAP5 no tempo de contato de 30 min, não foi capaz de produzir águas com qualidade compatível à Portaria MS 2914/2011 para os dois herbicidas de estudo, uma vez que, apenas o MET atendeu ao limite de VMP determinado pela referida Portaria.

Tendo em vista que a adsorção com CAP5 40 mg L⁻¹ (30 min) não foi suficiente para produzir uma água com concentração inferior ao VMP estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, para o herbicida DIU, foi realizado um experimento complementar, a fim de avaliar se uma dosagem de CAP5 superior, seria suficiente. Para isso, foi realizado um ensaio simulando o tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP, com a dosagem de 80 mg L⁻¹ de CAP5 (dobro da dosagem selecionada), adicionada 1 min após coagulação e a água produzida nesta condição foi denominada CAP5 80 mg L⁻¹ (30 min).

De acordo com a Figura 26, o tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP5 80 mg L⁻¹ (30 min) resultou em eficiência de remoção de 86,90% para o DIU e 76,60% para o MET, com concentrações residuais de 137,0 e de 15,8 µg L⁻¹, respectivamente. Portanto, no experimento complementar a dosagem de 80 mg L⁻¹ de CAP5, adicionada na etapa de coagulação do tratamento de ciclo completo, não foi capaz de produzir águas com residuais de DIU e MET inferiores ao VMP estabelecido pela Portaria. Ao contrário do esperado, as águas produzidas pelo CAP5 80 mg L⁻¹ (30 min), resultaram em residuais de DIU e MET um pouco maiores que as obtidas pelo CAP5 40 mg L⁻¹ (30 min), evidenciando que outro fator além da dosagem do carvão influenciou na adsorção dos herbicidas para esta condição de aplicação.

Figura 26 - Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP5 / Experimento 2C - Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP



CC+CAP tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP
Fonte: O autor (2017)

Já o tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP 40 mg L⁻¹ (60 min), apresentou eficiência superior às obtidas na primeira condição de aplicação e resultou em remoções de 98,55% para o DIU e 95,93% para o MET, com concentrações residuais de 15,2 e de 2,8 µg L⁻¹, respectivamente. Desta forma, a dosagem de 40 mg L⁻¹ CAP e o tempo de contato de 60 min entre o adsorvente e o adsorvato foram eficientes para remoção dos dois herbicidas de estudo, produzindo águas com residuais menores do que o VMP de 90 µg L⁻¹ para o DIU e 10 µg L⁻¹ para o MET, estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011. Além disso, comprovou-se a ocorrência de um ou mais fatores interferentes, provavelmente relacionados à coagulação química, que prejudicou o desempenho de adsorção como observado para a primeira condição de aplicação. Uma possível explicação, pode ser que a formação de flocos ter contribuído como barreira física dificultando o contato entre o adsorvente e os analitos, reduzindo assim, a eficiência da adsorção dos herbicidas DIU e MET.

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que apenas o tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP5 40 mg L⁻¹ (60 min), foi capaz de produzir uma água que atendesse a Portaria MS 2914/2011 para os dois herbicidas.

Os trabalhos de Voltan (2014) e Paschoalato et al. (2008) relataram uma eficiência de remoção para os agrotóxicos comerciais diuron (com concentração inicial de 23,4 e 16,67 mg L⁻¹, respectivamente) e hexazinona (com concentração inicial de 6,6 e 5,43 mg L⁻¹, respectivamente) superiores a 98%, para o tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAP de babaçu com tempo de contato de 30 min, aplicado imediatamente antes da coagulação, obtendo águas com residuais de DIU abaixo do limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011. Para obtenção destes resultados os autores utilizaram dosagens de 250 mg L⁻¹ CAP de babaçu.

Os parâmetros avaliados da água tratada pelo Experimento 2C foram pH, alcalinidade, turbidez residual, absorvância 254 e alumínio residual, apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Características da água AE1 antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP e % de remoção / Experimento 2C - Tratamento de água por ciclo completo e adsorção com CAP

Parâmetros	AE-1	CC+CAP 40 mg L ⁻¹ (30 min)		CC+CAP 80 mg L ⁻¹ (30 min)		CC+CAP 40 mg L ⁻¹ (60 min)		VMP Portaria MS 2914/2011
	Valor	Valor	% Remoção	Valor	% Remoção	Valor	% Remoção	
pH	7,43	6,61	-	6,39	-	6,58	-	6,0 a 9,5
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	15,00	22,91	-	29,67	-	23,52	-	-
Turbidez (uT)	21,67	0,20	99,08	0,19	99,12	0,29	98,66	0,5
Absorvância 254 (nm)	0,220	0,044	80,00	0,054	75,62	0,081	63,33	-
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND	ND	-	0,001	-	ND	-	0,2

ND: Não detectado

CC+CAP: tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP

Fonte: O autor (2017)

Os parâmetros cor verdadeira e cor aparente da água tratada foram totalmente removidos, e por isso, não constam na Tabela 22. Observou-se que com a adição de CAP, houve um incremento da alcalinidade gradual com a dosagem, provavelmente devido aos resíduos do próprio carvão. O valor de pH final de todas as águas produzidas nos tratamentos associados à adsorção em CAP, diminuíram em relação ao pH da água de estudo AE1, no entanto, atenderam à faixa estabelecida para água potável de 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2011).

A eficiência de remoção da turbidez para todas as águas tratadas foram superiores a 98%, resultando em valores de turbidez abaixo do VMP de 0,5 uT determinado pela Portaria MS 2914/2011.

A absorvância da água de estudo - AE1 diminui significativamente em todos os tratamentos, mostrando indiretamente a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água pela técnica de tratamento utilizada.

5.3.7 Experimento 3A – Seleção do CAG para remoção dos herbicidas DIU e MET

Para selecionar o CAG de maior eficiência de remoção dos herbicidas foi realizado o Experimento 3A, utilizando a água de estudo AE2 com duração de 24h. O tempo de contato entre os CAGs amostrados e as amostras foi de 20 min.

Devido às dificuldades de homogeneização pelas características dos analitos de estudo e as massas reduzidas dos padrões utilizadas na preparação da água de estudo, as concentrações dos agrotóxicos DIU e MET na água de estudo diferiram das concentrações previstas no Experimento 3A, e resultaram em 884,4 e 120,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

De uma forma geral, todos os carvões apresentaram elevada eficiência de remoção para os dois agrotóxicos, especialmente para o DIU, apresentando concentrações residuais inferiores ao limite de quantificação para 100% dos resultados. Desta forma, para seleção dos carvões optou-se por utilizar a área dos cromatogramas que correspondem às concentrações residuais, mesmo que abaixo do limite de quantificação do método. O tempo de estabilização dos carvões foi considerado de 1 h.

De acordo com a Tabela 23 e a Tabela 24, percebe-se que todos os CAGs amostrados apresentaram elevada remoção dos herbicidas DIU e MET, respectivamente. As concentrações residuais para todos os carvões amostrados foram inferiores ao limite de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o DIU e de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o MET, estabelecidos pela Portaria 2914/2011. De forma geral, a partir da 6ª hora de experimento, o CAG5 produziu água com os menores valores de área de pico para o DIU. No final do experimento, para as amostras coletadas no tempo de 24 h, os carvões CAG2, CAG4 e CAG5, não apresentaram área

de pico no cromatograma para o herbicida DIU, sendo portanto, totalmente removidos. Para o composto MET os melhores CAGs foram o CAG3, CAG4, CAG5, que a partir da 1ª hora de experimento não apresentaram área de pico no cromatograma, conforme a Tabela 24.

Tabela 23 - Área de pico correspondente ao residual de DIU ao longo do tempo para os CAGs amostrados / Experimento 3A

CAGs amostrados	Tempo (h)						
	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	NQ	-	154,6	187,2	244,4	363,5	379,9
CAG 2	NQ	-	-	NQ	15,1	-	-
CAG 3	NQ	NQ	19,2	NQ	-	-	40,9
CAG 4	-	NQ	42,4	71,6	74,2	-	-
CAG 5	45,2	NQ	111,2	NQ	-	NQ	-
CAG 6	NQ	-	68,6	NQ	28,0	46,4	NQ
CAG 7	118,6	89,5	17,7	NQ	90,1	55,5	51,2
Menor área de pico da curva analítica (0,039 µg L ⁻¹)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0

(-): ausência de área de pico do DIU no cromatograma

NQ: área de pico do DIU menor que a área do pico do DIU da curva de calibração no cromatograma

Fonte: O autor (2017)

Tabela 24 - Área de pico correspondente ao residual de MET ao longo do tempo para os CAGs amostrados / Experimento 3A

CAGs amostrados	Tempo (h)						
	1	2	3	6	12	18	24
CAG 1	-	NQ	111,7	184,4	103,6	64,4	101,5
CAG 2	-	-	-	-	NQ	NQ	NQ
CAG 3	-	-	-	-	-	-	-
CAG 4	-	-	-	-	-	-	-
CAG 5	-	-	-	-	-	-	-
CAG 6	-	-	-	-	NQ	-	-
CAG 7	NQ	-	-	-	-	-	NQ
Menor área de pico da curva analítica (0,02 µg L ⁻¹)	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0

(-): ausência de área de pico do DIU no cromatograma

NQ: área de pico do DIU menor que a área do pico do DIU da curva de calibração no cromatograma

Fonte: O autor (2017)

Portanto, o carvão selecionado para o experimento de tratabilidade de ciclo completo com adsorção em CAG foi o CAG5, por ser o mais eficiente para

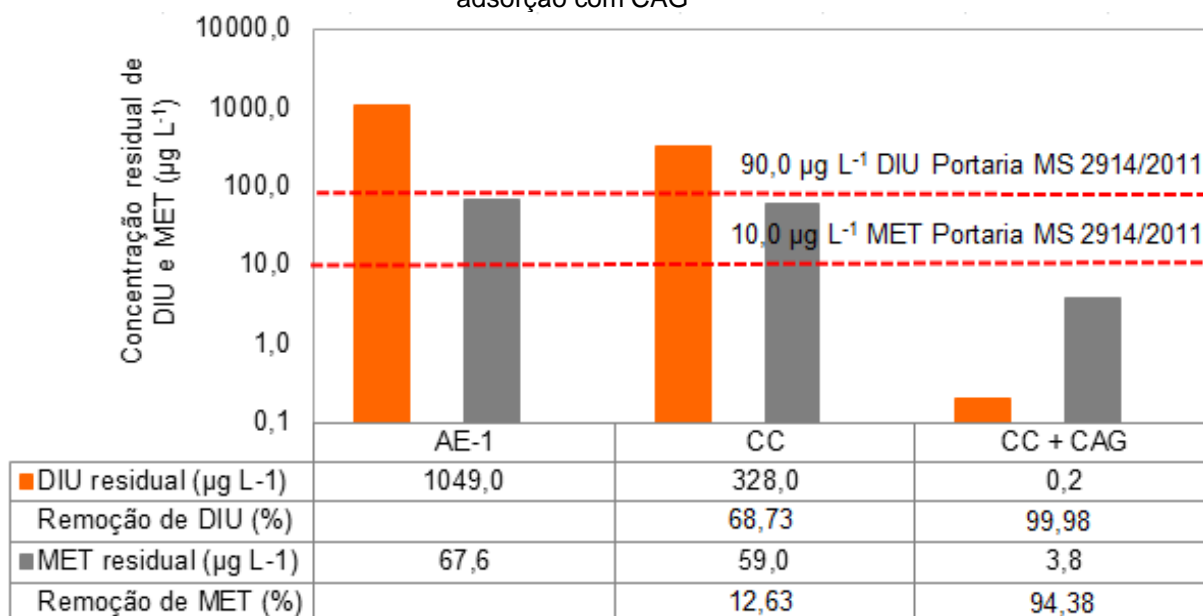
ambos os compostos e por apresentar o maior valor de NI, e provavelmente maior volume de microporos para adsorção dos agrotóxicos de estudo.

5.3.8 Experimento 3B – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG

Para verificar a eficiência de remoção dos agrotóxicos de estudo no tratamento de águas por ciclo completo associado à adsorção em CAG, foi utilizado o CAG5 selecionado no item 5.3.7, e a água de estudo AE1.

O tratamento de ciclo completo com adsorção em CAG5 foi extremamente eficiente para remoção dos herbicidas, removendo 99,98% do DIU e 94,34% do MET, com valores residuais de 0,2 e 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A água produzida atendeu aos padrões de potabilidade determinados na Portaria MS 2914/2011 para os dois agrotóxicos de estudo. Os resultados de remoção de DIU e MET são apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Concentração residual de DIU e MET antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG5 / Experimento 3B - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG



CC+CAG: tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG
Fonte: O autor (2017)

Outros autores também obtiveram ótimos desempenhos de remoção de agrotóxicos por tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG. O trabalho de Paschoalato et al. (2008), também obteve remoção superior a

99% para os herbicidas DIU e hexazinona, com concentrações iniciais de 16,67 mg L⁻¹ e de 5,43 mg L⁻¹, respectivamente, atendendo ao limite da Portaria. Segundo Voltan (2014), para a concentração de DIU e hexazinona iniciais de 23,4 e 6,6 mg L⁻¹, o autor obteve eficiência de remoção superior a 99%, resultando em águas com valor residual de DIU inferiores ao VMP estabelecido pela Portaria MS 2914/2011. Os autores ainda relatam a maior eficiência do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG em relação à adsorção em CAP na remoção dos agrotóxicos de estudo.

No presente estudo, os desempenhos de adsorção com CAG e CAP 80 mg L⁻¹ (60min) foram similares para os herbicidas DIU e MET. Para o DIU a adsorção em CAG removeu 99,98% e a adsorção em CAP removeu 98,55%. Já para o MET a adsorção em CAG removeu 94,38% e a adsorção em CAP removeu 95,93%.

Os parâmetros avaliados da água tratada por ciclo completo associada à adsorção em CAG foram pH, alcalinidade, turbidez residual, absorvância 254 e alumínio residual, apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Características da água AE1 antes e após tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG e % de remoção / Experimento 3B - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAG

Parâmetros	AE-1	CC+CAG		VMP Portaria MS 2914/2011
	Valor	Valor	% Remoção	
pH	7,43	6,32	-	6,0 a 9,5
Alcalinidade total (mg CaCo3 L ⁻¹)	15,00	22,66	-	-
Turbidez (uT)	21,67	0,41	98,11	0,5
Absorvância 254 (nm)	0,220	0,004	98,18	-
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND	0,007	-	0,2

ND: Não detectado

CC+CAG: tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG

Fonte: O autor (2017)

O parâmetro cor verdadeira e aparente aferidos para a água tratada foram totalmente removidos pelo tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG, por isso, não constam na Tabela 25. Observou-se que com após a adsorção em CAG, houve um incremento da alcalinidade, provavelmente devido aos resíduos do próprio carvão. O valor de pH final da água produzida no tratamento associado à adsorção em CAG, diminui em relação ao pH da

água de estudo AE1, no entanto, atendeu à faixa estabelecida para água potável de 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2011).

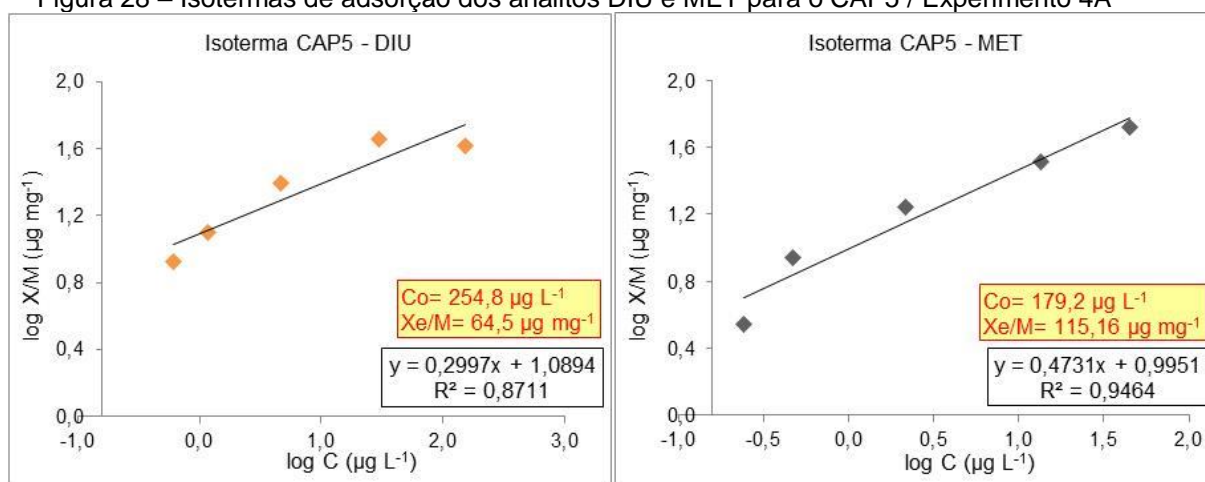
A eficiência de remoção da turbidez da água tratada foi superior a 98%, resultando em valores de turbidez abaixo do VMP de 0,5 uT determinado pela Portaria MS 2914/2011. A absorvância da AE1 diminuiu significativamente após a filtração em filtro CAG, evidenciando a capacidade de remoção de compostos orgânicos presentes na água inicial.

5.4 EXPERIMENTO 4 - CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA

5.4.1 Experimento 4A - Isoterma de adsorção com CAP selecionado

As isotermas de adsorção de Freundlich foram elaboradas para o CAP5 a partir das concentrações residuais dos analitos DIU e MET obtidos no experimento de adsorção, utilizando as águas de estudo AE5 e AE6, respectivamente. A Figura 28 representa as isotermas de adsorção obtidas para os herbicidas DIU e MET para o CAP5, segundo o modelo de Freundlich.

Figura 28 – Isotermas de adsorção dos analitos DIU e MET para o CAP5 / Experimento 4A



Fonte: O autor (2017)

A Tabela 26 mostra os resultados obtidos para os parâmetros da isoterma de Freundlich para os analitos DIU e MET.

Tabela 26 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de DIU e MET residuais para o CAP5 / Experimento 4A

Agrotóxico	q_e , máx $\mu\text{g mg}^{-1}$	K_f $(\mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	R^2	n	1/n
Diuron	64,6	12,29	0,871	3,337	0,300
Metolacoloro	115,16	9,89	0,946	2,114	0,473

Fonte: O autor (2017)

Avaliando os valores dos coeficientes de determinação – R^2 dos gráficos da Figura 28 e Tabela 26 pode-se observar que houve um melhor ajuste dos dados experimentais para o MET ($R^2= 0,946$) em relação ao DIU ($R^2= 0,871$).

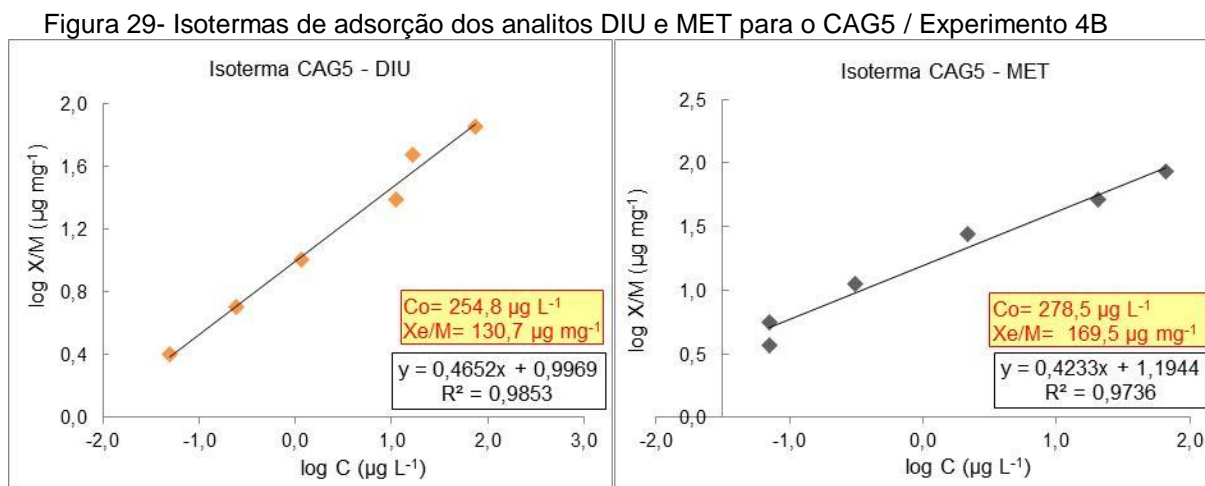
O parâmetro K_f para o DIU e MET foram de 12,29 e 9,89, respectivamente. Os valores foram inferiores aos resultados referenciados na literatura por autores que utilizaram metodologias similares e modelo de ajuste de Freundlich. No trabalho de Piza (2008), os valores de K_f obtidos para o CAP de babaçu foi de 97,086 para o analito DIU ($C_0= 25 \text{ mg L}^{-1}$) e de 382,15 para o analito hexazinona ($C_0= 25 \text{ mg L}^{-1}$). Loureiro (2012) obteve para remoção do agrotóxico 2,4-D ($C_0= 100 \text{ mg L}^{-1}$) valores de K_f de 38,85 e 48,79 para os CAPs de casca de coco e pinus, respectivamente.

Para o CAP5 selecionado neste trabalho, os valores do parâmetro 1/n para os analitos DIU e MET foram de 0,300 e 0,473, respectivamente, valores em conformidade com os dados da literatura, indicando forte ligação entre o adsorvato e o adsorvente (CRITTENDEM et al., 1998).

A Tabela 26 e Figura 28 mostram que o CAP5 apresentou menor capacidade de adsorção para o herbicida DIU (q_e , máx= $64,60 \mu\text{g mg}^{-1}$) e maior para o MET (q_e , máx= $115,16 \mu\text{g mg}^{-1}$). Para o MET não foram encontrados dados de referência na literatura, e em relação ao DIU, o valor da capacidade máxima de adsorção foi inferior ao encontrado por Piza (2008), que obteve capacidade máxima de adsorção de $388,60 \mu\text{g mg}^{-1}$ para o DIU e de $132,76 \mu\text{g mg}^{-1}$ para a hexazinona. Já Loureiro (2012) obteve valores de adsorção máximos de $121,94 \mu\text{g mg}^{-1}$ e $109,94 \mu\text{g mg}^{-1}$, para os CAPs de casca de coco e pinus, respectivamente, sendo valores de adsorção próximos ao encontrado para o MET no presente estudo.

5.4.2 Experimento 4B - Isoterma de adsorção com CAG selecionado

As isotermas de adsorção de Freundlich foram elaboradas para o CAG5 a partir das concentrações residuais dos analitos DIU e MET obtidos no experimento de adsorção, utilizando as águas de estudo AE5 e AE6, respectivamente. A Figura 29 representa as isotermas de adsorção obtidas para os herbicidas DIU e MET para o CAG5, segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: O autor (2017)

A Tabela 27 mostra os resultados obtidos para os parâmetros da isoterma de Freundlich para os analitos DIU e MET.

Tabela 27 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de DIU e MET residuais para o CAG5 / Experimento 4B

Agrotóxico	q_e , máx $\mu\text{g mg}^{-1}$	K_f $(\mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	R^2	n	1/n
Diuron	130,7	9,93	0,985	2,150	0,465
Metolacoloro	169,5	15,65	0,974	2,362	0,423

Fonte: O autor (2017)

Avaliando os valores dos coeficientes de determinação – R^2 dos gráficos da Figura 29 e Tabela 27 pode-se observar que houve um bom ajuste dos dados experimentais para os dois herbicidas de estudo, sendo que para o DIU o valor do R^2 foi de 0,985 e para o MET, o valor de R^2 foi de 0,974.

De acordo com a Tabela 27 os valores do parâmetro $1/n$ para os analitos DIU e MET foram de 0,465 e 0,423, respectivamente, indicando que houve forte ligação entre o adsorvato e o adsorvente para os dois herbicidas de estudo, devido ao valor de $1/n$ ser menor do que 1 (CRITTENDEM et al., 1998).

Os valores obtidos de K_f demonstraram que o CAG5 apresentou maior afinidade de adsorção para o analito MET com K_f de 15,65 se comparado com o analito DIU com K_f de 9,93.

O valor de K_f de 9,93 obtido para o DIU foi similar aos resultados referenciados na literatura. Os autores Wandembruck et al. (2015) obtiveram um valor de K_f de 8,602 para o herbicida DIU ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ em água ultrapura) utilizando o CAG de coco de babaçu. No trabalho realizado por Loureiro (2012) foi elaborado a isoterma para o agrotóxico 2,4-D ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em água ultrapura), utilizando CAG de casca de coco moído e peneirado (325 *Mesh*), e obteve valor de K_f de 15,53. Pagliari (2016) obteve para o CAG Carbomafra C119, moído e peneirado (325 *Mesh*), valor de K_f de 86,74 para o 2,4-D. No trabalho de Piza (2008) os valores de K_f obtidos para o CAG de babaçu previamente moído e peneirado (325 *Mesh*) foram de 124,82 para o analito DIU ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$) e de 371,09 para a hexazinona ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$).

De acordo com a Figura 29 e a Tabela 27 a capacidade máxima de adsorção para o herbicida DIU pelo CAG5 foi de $130,7 \mu\text{g mg}^{-1}$. Já para o MET a capacidade máxima de adsorção pelo CAG5 foi de $169,5 \mu\text{g mg}^{-1}$.

Com relação à capacidade de adsorção do CAG5 para os herbicidas DIU e MET os resultados obtidos foram condizentes com os encontrados na literatura. Loureiro (2012) estudando as isotermas de adsorção para o agrotóxico 2,4-D (concentração inicial de 100 mg L^{-1} em água ultrapura) para o CAG de casca de coco (moído e peneirado - 325 *Mesh*), obteve valor de adsorção máxima de $105,26 \mu\text{g mg}^{-1}$. Os autores Wandembruck et al. (2015) e Pagliari (2016), obtiveram valores baixos de capacidade de adsorção máxima para os herbicidas DIU e Paraquat, respectivamente. Wandembruck et al. (2015) obteve para o CAG de coco de babaçu uma capacidade de adsorção máxima de $6,86 \mu\text{g mg}^{-1}$, e Pagliari (2016) obteve para o CAG Carbomafra C119 uma capacidade de adsorção máxima de $16,0 \mu\text{g mg}^{-1}$ para o Paraquat.

Outros autores obtiveram valores elevados de capacidade de adsorção. Piza (2008) elaborou isotermas para os agrotóxicos DIU e hexazinona ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ em água ultrapura), com CAG de babaçu (moído e peneirado - 325 *Mesh*), e obteve uma capacidade máxima de adsorção de $419,30 \mu\text{g mg}^{-1}$ para o DIU e de $121,36 \mu\text{g mg}^{-1}$ para a hexazinona. Pagliari (2008) para o agrotóxico

2,4-D obteve para o CAG Carbomafra C119 uma capacidade de adsorção máxima de $2300,0 \mu\text{g mg}^{-1}$.

6. CONCLUSÕES

O método de preparo de amostras por extração em fase sólida - SPE e análise por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas em série - UPLC-MS/MS, implementado segundo a Norma Técnica 720002628EN AG da Waters mostrou ser eficiente para determinação dos herbicidas diuron - DIU e metolaclo - MET e possibilitou a viabilização e atendimento aos objetivos do trabalho.

O método implementado apresentou boa linearidade no intervalo de concentração de 0,156 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, sensibilidade, precisão e exatidão, de acordo com as diretrizes da ANVISA (2003b) e HSE (2002). Os parâmetros cromatográficos avaliados demonstraram que método analítico foi apropriado para análise e avaliação quantitativas dos analitos DIU e MET.

Em relação à seleção do carvão ativado pulverizado - CAP e granular - CAG, os melhores carvões para adsorção de DIU e MET foram os que apresentaram os mais elevados valores de número de iodo - NI e de índice de azul de metileno - IAM.

Para a água bruta do rio Tibagi fortificada com os agrotóxicos DIU e MET nas concentrações de 1049,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 67,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, submetidas ao tratamento por ciclo completo sem e com adsorção em CAP e CAG, pode-se concluir que:

- O tratamento por ciclo completo composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia não foi eficiente na remoção dos agrotóxicos de estudo e resultaram em remoções de 68,7% para o DIU e 12,6% para o MET, com concentrações residuais de 328,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 12,63 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, não atendendo, aos VMPs estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011 de 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o DIU e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o MET;
- O tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP nas dosagens de 40 e 80 mg L^{-1} (aplicadas 1 min após coagulação) com tempo de contato de 30 min, apresentaram uma eficiência de remoção superior a 86,9% para o DIU e 76,6% para o MET, entretanto, com valores residuais ainda superiores aos VMPs estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.

- A adaptação técnica proposta ao tratamento por ciclo completo considerando a dosagem de CAP de 40 mg L^{-1} (aplicada 30 min antes da coagulação) com tempo de contato total de 60 min, resultou em remoções superiores de 98,6% para o DIU e 95,9% para o MET, com concentrações residuais de $15,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e de $2,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, atendendo assim, aos referidos limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.
- O tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAG como pós-tratamento mostrou ser uma alternativa técnica muito eficiente na remoção dos agrotóxicos DIU e MET. Com o tempo de contato de 20 min o filtro de CAG removeu 99,9% do DIU e 94,3% do MET, produzindo águas com residuais de $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e $3,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de MET, valores inferiores aos VMPs estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.

Em relação aos parâmetros adsorptivos dos carvões selecionados, concluiu-se que:

- Para todos os carvões houve adsorção com forte ligação adsorvente-adsorvato para todas as condições estudadas, com valores de $1/n$ que variaram entre 0,3 e 0,47;
- O CAP5 com valor de K_f de $12,29 (\text{ } \mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ para o DIU apresentou maior capacidade de adsorção do que o CAG5 com valor de K_f de $9,93 (\text{ } \mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. Já para o analito MET o CAG5 apresentou maior capacidade de adsorção com valor de K_f de $15,65 (\text{ } \mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ do que o CAP5 com valor de K_f de $9,89 (\text{ } \mu\text{g mg}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$.

RECOMENDAÇÕES

Considerando a limitada eficiência do tratamento por ciclo completo para remoção dos agrotóxicos de estudo, recomenda-se o estudo de:

- Outras técnicas complementares, tais como biofiltração, separação por membranas, processos oxidativos avançados e novos adsorventes;
- Outros agrotóxicos em função da qualidade da água dos mananciais de abastecimento;
- Eficiência de remoção dos possíveis subprodutos formados por degradação ou oxidação;
- Avaliação ecotoxicológica das águas produzidas pelas diferentes técnicas de tratamento.

BIBLIOGRAFIA

AGNOL, Amélio D. **Uso de agrotóxicos no Brasil é compatível com a área cultivada.** Disponível em:

<<http://blogs.canalrural.com.br/embrapasoja/2017/03/30/uso-de-agrotoxicos-no-brasil-e-compativel-com-área-cultivada/>>. Acesso em: 5 março de 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 50, de 09 de junho de 2003a.** Proposta de relação de monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos e preservantes de madeira. Disponível em:<<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B4882-2-0%5D.PDF>>.

Acesso em: 15 de jun. 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003b.** Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasil. 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 262, de 10 de outubro de 2016.** Proposta de resolução-rdc que dispõe sobre os critérios para classificação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira e para comparação da ação tóxica de agrotóxicos e afins no âmbito da anvisa. Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/219201/2782895/Apresenta%C3%A7%C3%A3o+Classifica%C3%A7%C3%A3o/6429935a-c918-457f-83cd-aea9d80c7a65>>. Acesso em: 15 de jul. 2017.

APHA, AWWA, WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF). 22 ed. Washington: APHA, 2012, 2005.

ASTM D 3860-98 - Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 11834:1991. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificação. Rio de Janeiro, 1991^a

BAHRI, Mounia A.; CALVO, Luisa; LEMUS, Jesús; GILARRANZ, Miguel A.; PALOMAR, José; RODRIGUEZ, Juan j. Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier Ltd. p.198-199, 2012.

BRASIL. Decreto **Lei nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002.** Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 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. Brasília, 2002.

BRASIL. **Lei Federal 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, 1989.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011/2012. **Boletim Epidemiológico**, vol. 44, n. 17. 2013. Disponível em: <<http://bit.do/bol44>>. Acesso em: 15 jun. 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357, 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, 2005.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2011.

BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativadas em pó produzidos no Brasil. In: 23º Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande: 2005.

CALDAS, Sergiane S.; GONÇALVES, Fábio G.; PRIMEL, Ednei G.; PRESTES, Osmar, D.; MARTINS, Manoel L.; ZANELLA, Renato. Principais técnicas de preparo de amostra para a 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.

CÁMARA, Fontecha M. A.; RAMÓN, López M.V.; MARTÍNEZ, Pastrana L. M.; CASTILLA, Moreno C. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. **Science Direct**, Elsevier Ltd. p.472-477, 2008.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table**. 2017. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2017.

COELHO, Edumar R. C.; VAZZOLER, Heverton; LEAL, Waldileira P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento

público. **Engenharia Sanitária Ambiental**, São Carlos, v. 17, n. 4, p. 421-428, out/dez 2012.

CRITTENDEM, J. C. et al. Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. **Research and Technology**. V. 79, p. 74-83, 1998.

DANTAS, Angela D. B.; PASCHOALATO, Cristina F. P. R.; BALLEJO, Renata r.; Di BERNADO, Luiz. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Ribeirão Preto, v. 14, n. 3, p. 373-380, jul/set 2009.

DI BERNARDO, Luiz.; DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ed, São Carlos: Editora LDiBe, 2005.

DI BERNARDO, L. MINILLO, A. DANTAS, A. D. **Florações de algas e de cianobactérias**: Suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento. São Carlos: Editora LDiBe, 2010.

DI BERNADO, Luiz; SABOGAL, Lyda Paz. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: Ldibe Ltda, 2008. 878 p. (Vol. 1).

DORES, Eliana F. G. C.; NAVICKIENE, Sandro; CUNHA, Marcelo f. f.; CARBO, Leandro; RIBEIRO, Maria L.; FREIRE, Ermelinda M. Multiresidue determination od herbicides in environmental waters from Primavera do Leste region (middle west of Brazil) by SPE-GC-NPD. **Sociedade Brasileira de Química**, Mato Grosso, v. 17, n. 5, p. 866-873, 2006.

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 engineergins aspects**, vol. 180, p.209-221, 2001.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos**: princípios e recomendações. 2004. Disponível em:< http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_42.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2017.

FRANCISCO, Amanda A. **Avaliação da Remoção de *Microcystis* sp. e Microcistinas no Tratamento por Ciclo Completo e Adsorção em Carvão Ativado com Avaliação Ecotoxicológica**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315. Disponível em:< http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-uelfi_PRH24_UFPR_G.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2017.

HELLER, Léo; PÁDUA, Valter LÚcio de. **Abastecimento de água para consumo humano**. 2. ed. Minas Gerais: UFMG, 2010. 418 p.

HOLVOET, Katrijn M. A.; SEUNTJEANS, Piet; VANROLLEGHEM, Peter A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Science Direct**, Elsevier Ltd., p. 53-64. 2007.

HSE. Health and Safety Executive. **Guidelines for validation of analytical methods for non-agricultural pesticide active ingredients and products**. 2002. Disponível em: <<http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf>>. Acesso em: 10 junho 2017.

HUMBERT, H.; GALLARD. H.; SUTY, H.; CROUÉ, J. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activate carbon (PAC). **Water Research**, v. 42, p. 1635-1643. 2008.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de Comercialização de agrotóxicos**. 2014. Disponível em: < <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 02 de set. 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores IBGE: Estatística da Produção Agrícola**. 2017. Disponível em: < https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa_resultados.php?id_pesquisa=15>. Acesso em: 10 de jun. 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Saneamento e meio ambiente**. 2011. Disponível em: < https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_z_ip.shtm>. Acesso em: 10 de ago. 2017.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Ver. 04. 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2017.

IPARDES – INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Paraná em números**. 2014. Disponível em: <[www.ipardes.gov.br/ index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo= 1](http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=1)>. Acesso em: 05 jun. 2017.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

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

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.

KURODA, Emília K.; DE PAULA, Donizeti; DI BERNARDO, Luiz. Tratamento de águas com picos de turbidez utilizando a filtração direta ascendente em pedregulho e em areia grossa como pré-tratamento em sistemas de dupla filtração. XXVIII CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. México, 2002.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 3, Campinas – SP, Editora Átomo, 2008. LIBÂNIO, 2010.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informe Econômico da Política Agrícola**. 2016. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/arquivos-de-estatisticas/edicao-no-06-2016.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

LOUREIRO, Lorena F. **Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em Carvão Ativado em Pó e Granular por Meio de Análise de Isotermas de Adsorção Utilizando Diferentes Qualidades de Água**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade FEDERAL do Espírito Santo, Vitória, 2011.

MARGOT, Jonas; KIENLE, Cornelia; MAGNET, Anoyo. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?. **Science of the Total Environment**, Elsevier Ltd. p.480-498, 2013.

MAZZELLA, N.; DELMAS, F.; DELEST, B.; MÉCHIN, B.; MADIGOU, C.; ALLENOU, J. 9.; GABELLES, R.; CAQUET, Th. Investigation of the matrix effects on a HPLC-ESI-MS/MS method and application for monitoring triazine, phenylurea and chloroacetanilide concentrations in fresh and estuarine waters. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 11, n. 9, p. 108-115, nov. 2008.

METCALF e EDDY. **Tratamentos de efluentes e recuperação de recursos**. Tradução: Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MILTNER, Richard, J.; BAKER, David, B.; SPETH, Thomas F.; FRONK, Carol A. Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters. **Journal American Water Works Association**. V. 81, n. 1, p. 43-52, jan. 1989.

MONCADA, Adriana. **ENVIRONMENTAL FATE OF DIURON**. Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation. Disponível em:< <http://citeseeerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.433.9676&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 05 de jun. 2017.

MONTAGNER , Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D.; JARDIM, Wilson F.; JARDIM, Isabel C. S. F.; UMBUZEIRO, Gisela A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and

drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **The Royal Society of Chemistry**. Limeira, n.6, p. 6668-6677, Jun. 2014.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança, descarte de produtos químicos**. 2 ed. São Paulo: E. Blucher, 2009.

MORPHET, James; HANCOCK, Peter. Application note 720002628EN AG. A Rapid Method for the Screening and Confirmation of Over 400 Pesticide Residues in food. 2008. Disponível em: <<http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720005559en.pdf>>. Acesso em: 20 de abr. 2016.

NEWCOMBE, G.; MORRISON, J.; HEPPLWHITE, C.; KNAPPE, D.R.U. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. *Carbon*, v. 40, p. 2147-2156. 2002.

PAGLIARI, Bruna G. **Remoção de Pesticidas em Soluções Aquosas Utilizando os Processos de Adsorção em Carvão Ativado e Ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PASCHOALATO, Cristina F. P. R.; DANTAS, Angela Di B.; ROSA, Idivaldo D. A.; FALEIROS, Ricardo J. R.; Di BERNADO, Luiz. Uso de Carvão Ativado para Remoção dos Herbicidas Diuron e Hexazinona de água. **Revista DAE**. Ribeirão Preto, v. 179, n.34, jan. 2008

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**. 233 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2001.

PMSB, Plano Municipal de Saneamento Básico. **Renovação do PMSB – 2015**. Prefeitura de Londrina-PR. Disponível em: <http://www.londrina.pr.gov.br/dados/images/stories/Storage/gabinete/PMSB/pmsb_completo_corrigido_2015.pdf>. Acesso em: 20 de mar. 2017.

PINTO, Glaucia M. F. **Determinação de Resíduos de Herbicidas em Águas Utilizando Extração em Fase Sólida Seguida de Separação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PIZA, Ana V. T. **Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativado para a Remoção de Diuron e Hexazinona**. (Mestrado em Química) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PERES, Frederico (org.). *É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente*. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003.

RIBANI, Marcelo; BOTTOLI, Carla B. G.; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Cristina S. F.; MELO, Lúcio F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p.771-780, 2004.

RIVARD, Linda. **Environmental Fate of Metolachlor**. Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation. 2003. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/metolachlor.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

RIZZETTI, Tiele M.; KEMMERICH, Magali; MARTINS, Manoel L.; PRESTES, Osmar D.; ADAIME, Martha B.; ZANELLA, Renato. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC–MS/MS. *Food Chemistry*, Elsevier Ltd. p. 25-33, 2016.

SEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Bacias Hidrográficas do Paraná: série histórica**. 2010. Disponível em: <http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2017.

TEIXEIRA, Viviane G.; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 24, n. 6, p. 808-818, abr. 2001.

TODESCHINI, Bruno H. **Avaliação da Presença de Agrotóxicos por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Águas Superficiais e na Rede de Abastecimento de Água no Rio Grande do Sul**. 2013. Dissertação (Mestrado em Perícia Criminal Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 105/CE, de 16 dezembro de 2008. **Relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água**. União Europeia. 2008.

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 118/CE, de 12 dezembro de 2006. **Relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração**. União Europeia. 2006.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron**. 2003. Disponível em: <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron_red-2.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2017.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Metolachlor**. 1995. Disponível em: <

<https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/0001.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **EPA Method 527..** 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/methods/pdfs/methods/met527.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

VEIGA, Marcelo M.; SILVA, Dalton M.; VEIGA, Lilian B. E.; FARIA, Mauro, V. C. Análise de contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cardeno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n.11, p. 2391-2399, nov, 2006.

VOLTAN, Paulo E. N.; DANTAS, Angela Di B. PASCHOALATO, Cristina F. R.; Di BERNADO, Luiz. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, São Carlos, v. 21, n. 2, p. 241-250, abri/jun 2016.

VOLTAN, Paulo E. N. **Remoção de Diuron e Hexazinona por Meio de Adsorção em Carvão Ativado, Oxidação e Tratamento em Ciclo Completo.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

WANDEMBRUCK, M. T.; MANTOVANI, D.; HONORIO, J. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Capacidade adsorptiva do carvão ativado de coco de babaçu frete à remoção de diuron em solução sintética. In:XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2015, São Carlos. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. **Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by syngle-step steam pirolysis.** Water Research, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

ZINI, Luciano B. **Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no rs: avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZOBY, José L. G. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, 2008, Natal. **Anais Natal: ABAS**, 2008. p. 1-20.

APÊNDICES

Apêndice A – Curva de calibração analisadas em triplicatas, em dois dias diferentes, para o analito diuron – DIU

Áreas de pico do DIU no cromatograma - Curva analítica de calibração												
Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,156	0,312	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200
1 - 25/01/17	0,00	0,00	171,04	363,77	647,22	1396,94	2789,84	4962,55	9719,78	24535,08	48099,74	93148,40
2 - 25/01/17	0,00	113,16	191,28	381,12	695,80	1437,60	2758,62	5221,86	10204,62	24594,22	49088,71	95911,50
3 - 25/01/17	0,00	161,86	194,03	307,76	704,07	1298,70	2565,06	5003,21	10233,98	24756,84	48000,61	95387,57
Desvio Padrão	0,00	34,44	12,56	38,34	30,72	71,41	121,77	139,47	288,77	114,84	601,65	1467,60
Média	0,00	137,51	185,45	350,88	682,36	1377,74	2704,51	5062,54	10052,79	24628,71	48396,35	94815,82
Precisão intracorrída (DPR)	0,00	25,04	6,77	10,93	4,50	5,18	4,50	2,75	2,87	0,47	1,24	1,55
Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,156	0,312	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200
1 - 18/04/17	0,00	0,00	64,67	199,44	381,24	676,27	1150,55	2737,42	4978,25	12967,63	26117,69	51310,88
2 - 18/04/17	0,00	0,00	87,60	201,54	408,29	658,15	1451,90	2875,50	5397,79	14994,93	28262,55	53455,82
3 - 18/04/17	0,00	62,10	173,60	175,16	315,55	674,84	1429,81	2974,86	5487,24	15496,01	28268,99	53874,88
Desvio Padrão	0,00	49,88	56,15	90,79	175,69	390,46	756,60	1210,54	2621,94	5619,91	11451,39	23004,11
Média	0,00	112,37	147,03	271,46	525,36	1023,75	2024,30	3962,57	7670,28	19557,45	37973,05	73848,17
Precisão intercorrída (DPR)	0,00	44,39	38,19	33,44	33,44	38,14	37,38	30,55	34,18	28,74	30,16	31,15

Fonte: O autor (2017)

Apêndice B – Curva de calibração analisadas em triplicatas, em dois dias diferentes, para o analito metolacloro – MET

Áreas de pico do MET no cromatograma - Curva analítica de calibração												
Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,156	0,312	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200
1 - 25/01/17	0,00	145,82	340,83	761,97	1276,50	2310,85	5091,04	9428,50	19337,94	49624,36	97277,02	188274,59
2 - 25/01/17	0,00	262,97	544,75	709,99	1259,62	2678,45	4732,45	9859,80	20281,30	50229,61	100725,60	194012,45
3 - 25/01/17	0,00	324,53	499,76	723,28	1320,32	2521,15	5041,65	10154,24	19972,75	48026,58	98693,32	191397,50
Desvio Padrão	0,00	90,78	107,14	27,00	31,33	184,43	194,35	365,01	480,99	1138,17	1733,44	2872,67
Média	0,00	244,44	461,78	731,74	1285,48	2503,48	4955,05	9814,18	19863,99	49293,52	98898,65	191228,18
Precisão intracorrída (DPR)	0,00	37,14	23,20	3,69	2,44	7,37	3,92	3,72	2,42	2,31	1,75	1,50
Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	0,156	0,312	0,625	1,25	2,5	5	10	20	50	100	200
1 - 18/04/17	0,00	64,34	131,19	219,96	425,79	694,32	1790,67	3592,93	7282,81	18651,07	39696,23	72139,44
2 - 18/04/17	0,00	0,00	0,00	257,31	496,15	880,44	1947,92	3821,62	7797,26	20307,63	41366,65	76799,63
3 - 18/04/17	0,00	0,00	145,58	299,06	563,35	893,24	1852,04	3608,04	7931,15	19988,99	41736,37	76983,94
Desvio Padrão	0,00	116,63	192,72	260,82	435,54	930,65	1698,48	3371,89	6689,13	16262,30	31775,41	63542,00
Média	0,00	199,41	332,42	495,26	890,29	1663,08	3409,30	6744,19	13767,20	34471,37	69915,86	133267,92
Precisão intercorrída (DPR)	0,00	58,49	57,97	52,66	48,92	55,96	49,82	50,00	48,59	47,18	45,45	47,68

Fonte: O autor (2017)

Apêndice C – Ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE para o herbicida DIU

26.01.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	49,9	61,6	82,7	199,1	183,9	191	1033,8	818,1	1091,6
% Rec			83,17	102,67	137,83	99,55	91,95	95,50	103,38	81,81	109,16
% Rec Média						107,89			98,12		
Desvio Padrão						16,62			144,15		
CV (%)						25,68			14,69		
17.04.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	54,3	62,2	63,5	187,2	192,5	198,6	848,2	889,1	918,0
% Rec			90,45	103,67	105,90	93,62	96,27	99,28	84,82	88,91	91,80
% Rec Média						100,01			88,51		
Desvio Padrão						5,01			35,10		
CV (%)						8,35			3,97		
18.04.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	45,1	59,0	58,5	173,8	173,7	185,9	748,4	772,5	833,9
% Rec			75,19	98,39	97,46	86,89	86,87	92,95	74,84	77,25	83,39
% Rec Média						90,34			78,49		
Desvio Padrão						7,88			44,08		
CV (%)						14,54			5,62		

Fonte: O autor (2017)

Apêndice D – Ensaio de recuperação das amostras extraídas/concentradas em SPE para o herbicida MET

26.01.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	50,9	67,4	64,2	191,2	175,6	158,1	976	750,2	868,2
% Rec			84,83	112,33	107,00	95,60	87,80	79,05	97,60	75,02	86,82
% Rec Média			101,39			87,48			86,48		
Desvio Padrão			8,75			16,56			112,94		
CV (%)			14,38			9,46			13,06		
17.04.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	54,5	73,3	54,6	210,5	170,5	164,6	873,7	846,7	770,7
% Rec			90,91	122,16	91,07	105,23	85,25	82,32	87,37	84,67	77,07
% Rec Média			101,38			90,93			83,04		
Desvio Padrão			10,80			24,94			53,37		
CV (%)			17,75			13,71			6,43		
18.04.2017	Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 1	Rec 2	Rec 3
	0 ng L ⁻¹	0 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	60 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	200 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹	1000 ng L ⁻¹
Concentração (ng L ⁻¹)	0,0	0,0	49,6	67,6	52,0	202,9	168,3	158,3	836,4	827,6	764,6
% Rec			82,75	112,70	86,74	101,47	84,13	79,16	83,64	82,76	76,46
% Rec Média			94,06			88,25			80,95		
Desvio Padrão			9,76			23,42			39,15		
CV (%)			17,29			13,27			4,84		

Fonte: O autor (2017)

Apêndice E – Ensaio de efeito matriz para os herbicidas DIU e MET

Área de pico do DIU no cromatograma				Área de pico do MET no cromatograma			
Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Solvente	Água Superficial	Água Tratada	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Solvente	Água Superficial	Água Tratada
0	0	116	711	0	0	795	3413
5	1344	926	1880	5	1864	2973	5812
10	2863	1837	2971	10	3674	4762	8308
20	5288	3354	5464	20	7670	8990	13111
50	14486	8132	11806	50	19649	20616	27419
100	27550	16407	23364	100	40933	40748	50589
200	52881	32524	45802	200	75308	80355	96340

Fonte: O autor (2017)

