



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

**REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS
PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO
ASSOCIADA À ADSORÇÃO**

Londrina
2019

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

**REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS
PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO
ASSOCIADA À ADSORÇÃO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina
2019

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

Pimenta, José Augusto Alves.

Remoção de Diuron e Diclofenaco em Águas Pela Técnica de Tratamento de Ciclo Completo Associada à Adsorção / José Augusto Alves Pimenta. - Londrina, 2019. 126 f. : il.

Orientador: Emilia Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019. Inclui bibliografia.

1. Tratamento de água - Tese. 2. Agrotóxicos - Tese. 3. Fármacos - Tese. 4. Adsorção - Tese. I. Kuroda, Emilia Kiyomi. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

**REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS PELA
TÉCNICA DE TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA À
ADSORÇÃO**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Joseane Débora Peruço Theodoro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 28 de Março de 2019.

A meus pais Aparecida e José Antônio
A Madalena e Marias (tia e avó)
(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço à minha família, aos meus pais José Antônio e Aparecida, pelo exemplo de integridade e honestidade, e pelo apoio e incentivo, mesmo com todas as dificuldades por nós enfrentadas, nunca descreditaram do meu potencial.

Aos meus amigos pela motivação, auxílio e paciência durante etapas de maior dificuldade, especialmente à Cecília, Guther, João Vinicius, Rafael e Zé Wilson, pela companhia e amizade, aonde for vocês sempre estarão comigo!

A professora Me. Leila Maria Sotocorno e Silva, que me acompanha desde o primeiro ano de graduação, por ter acreditado em mim, quando nem eu mesmo acreditava, pelo apoio e incentivo para ingresso no mestrado, pelo exemplo de profissional e de ser humano que me inspirou durante graduação e pela amizade.

À minha orientadora, Dra. Emília Kuroda, pelos ensinamentos e experiências compartilhados, pela amizade, paciência e companheirismo ao longo dos últimos dois anos, sua dedicação foi fundamental para realização deste trabalho, meu muito obrigado!

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia Civil pelo auxílio e ensinamentos passados durante as aulas.

À minha parceira de laboratório Amanda Alcaide, pela gentileza, apoio, paciência e companheirismo durante a realização das análises, e principalmente pela amizade!

Agradeço a todos os mestrandos e doutorandos do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos da Universidade Estadual de Londrina: Adriana Zeminani, Betina Ludwig, Arthur Torrecilhas, Emily Assunção, Jessica Klarosk, Josemarque Rosa, Lucas Pizzaia, Mariane Libório, Priscila Borth, Rafaela Kawata, Renan Galvão, Sara Jurkevicz, Thainara Quadros, Thais Borini e Vilson Júnior, bem como aos alunos de iniciação científica e iniciação científica júnior, pela amizade, pelos momentos de apoio, ajuda e descontração.

Ao Dr. Carlos Cava e sua aluna Camile Vicente pela parceria estabelecida, pelos nanotubos de carbono cedidos e auxílio.

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

À Dra. Raquel Souza Teixeira e ao técnico Renan Zanin do Laboratório de Geotecnia da Universidade Estadual de Londrina, Renan pelo auxílio laboratorial cedido durante a determinação da porosidade dos carvões.

Ao Dr. Manoel Méndez e aos integrantes do Laboratório de Materiais Carbonosos da

Universidade Metodista de Piracicaba, pela parceria estabelecida e caracterização dos carvões ativados.

Aos professores componentes da banca de defesa pelas sugestões e dicas.

Ao aluno de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, Tiago Madeira, e à professora Dra. Suzana Nixdorf, pelo auxílio durante o desenvolvimento do método quali-quantitativo e pelos ensinamentos.

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

Às empresas, em especial à Tobasa Bioindustrial Babaçu e Alphacarbo, pelos carvões ativados doados e realização de caracterização destes.

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

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

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização dessa etapa tão importante da minha vida, muito obrigado!

“If you want to go fast, go alone. If you want to go far, go together.”
(Provérbio Africano)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	27
Tabela 2 – Classificação dos valores de força de sorção na matéria orgânica.....	28
Tabela 3 – Características e propriedades físico-químicas do DIU	29
Tabela 4 – Características e propriedades físico-químicas do diclofenaco.....	33
Tabela 5 – Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.	34
Tabela 6 – Comparação das capacidades de remoção de compostos orgânicos por processos convencionas e avançados de tratamento de água.....	35
Tabela 7 – Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas na remoção microcontaminates e os percentuais de remoção de cada tratamento.	36
Tabela 8 – Vantagens e desvantagens do emprego de CAP no tratamento de água.....	44
Tabela 9 – Características das águas de estudo e concentrações teóricas de PD e PC de DIU e DCF presentes nestas.....	48
Tabela 10 – Gradiente de fase móvel para análise de DIU e DCF no UPLC–MS/MS.....	49
Tabela 11 – Parâmetros empregados para DIU e DCF no MRM do UPLC–MS/MS	50
Tabela 12 – Condições experimentais de secagem e resuspensão utilizadas no teste para preparação de amostras	52
Tabela 13 - Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM	57
Tabela 14 – Características dos nanomateriais empregados.....	59
Tabela 15 – Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM.....	59
Tabela 16 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade	66
Tabela 17 – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarteste	67
Tabela 18 – Limites de detecção da curva analítica e do método de análise	77
Tabela 19 – Limites de quantificação da curva analítica e do método de análise	77
Tabela 20 – Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida)	78

Tabela 21 – Valores de DPR das curva analitica de DCF e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida)	78
Tabela 22 – Efeito Matriz da água superficial e de água tratada para DIU e DCF.....	81
Tabela 23 – Características das águas de estudo e concentrações obtidas de PD e PC de DIU e DCF presentes nestas.....	84
Tabela 24 – Caracterização complementar do CAP5 e CAP16 em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	90
Tabela 25 – Valores de índices físicos e porosidades dos CAGs utilizados.....	96
Tabela 26 – Caracterização complementar do CAG5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	99
Tabela 27 – Concentração de DIU e DCF nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais vias de transporte de contaminantes emergentes no ambiente	25
Figura 2 – Fórmula estrutural química do herbicida diuron	28
Figura 3 – Principais rotas de exposição de fármacos no meio ambiente.....	31
Figura 4 – Fórmula estrutural química do diclofenaco	32
Figura 5 – Estrutura de poros do carvão ativado.....	42
Figura 6 – Fórmula estrutural do grafeno	46
Figura 7 – (a) Estrutura do SWNT (b) estrutura do GRA (c) estrutura do MWNT.....	46
Figura 8 – Delineamento experimental do trabalho	47
Figura 9 – Delineamento experimental da Fase A.....	48
Figura 10 – Representação das etapas envolvidas na SPE.....	51
Figura 11 – Delineamento experimental de seleção de CAP e NM.....	60
Figura 12 – Delineamento experimental determinação das condições de aplicação para CAPs e NM selecionado	61
Figura 13 – Fluxograma experimental da seleção de CAG a ser aplicado	64
Figura 14 – Esquema representativo do sistema de adsorção/filtração em escala de bancada	65
Figura 15 – Fluxograma do delineamento empregado para determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi	67
Figura 16 – Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C1 de avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo.....	68
Figura 17 – Esquema do Filtro de Laboratório em Areia - FLA	69
Figura 18 – Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs.....	69
Figura 19 – Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C2 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado).....	70
Figura 20 – Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C3 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs (nacional e importado).....	71
Figura 21 – Recuperação de DIU e DCF com diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na solução de resuspensão	74

Figura 22 – Gráfico de linearidade da curva analítica de DIU e DCF.....	75
Figura 23 – Gráfico de linearidade da curva analítica de DCF.....	76
Figura 24 – Recuperação de DIU e DCF para 3 níveis de concentração com uso de PD e PC	80
Figura 25 – Modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DIU em diferentes matrizes	81
Figura 26 – Modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DCF em diferentes matrizes	82
Figura 27 – Cromatograma típico de DIU e DCF para curva analítica com 200 $\mu\text{g L}^{-1}$	83
Figura 28 – Cromatograma típico de DIU e DCF para amostra de água bruta do rio Tibagi com com 200 $\mu\text{g L}^{-1}$	83
Figura 29 – Concentração residual de PD e PC de DIU e DCF e percentual de remoção para CAPs amostrados	85
Figura 30 – Concentração residual de PD e PC de DIU e DCF e percentual de remoção para NMs amostrados	86
Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos NTC2	88
Figura 32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do NTC1	88
Figura 33 – Concentração residual de PD e PC de DIU para diferentes tempo de contato e dosagens de CAP16.....	92
Figura 34 – Concentração residual de PD e PC de DIU para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2	93
Figura 35 – Concentração residual de PD e PC de DCF para diferentes tempos de contato e dosagens de CAPs 5 e 16	94
Figura 36 – Concentração residual de PD e PC de DCF para para diferentes tempo de contato e dosagens de NTC2	95
Figura 37 – Concentrações residuais de PD e de PC de DIU e DCF para diferentes CAGs experimento B3.....	97
Figura 38 – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	101
Figura 39 – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	101
Figura 40 – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	102

Figura 41 – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação par $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	102
Figura 42 – Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU, DCF e pH da água bruta do rio Tibagi e das águas de estudo e filtrado do Experimento C1 pela técnica de ciclo completo.....	104
Figura 43 – Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU e pH da água pós tratamento ciclo completo e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 16 (vegetal, de babaçu).....	106
Figura 44 – Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DCF e pH da água pós tratamento ciclo completo e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAPs 16 e 5 (vegetais, de babaçu e pinus).....	109
Figura 45 – Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU, DCF e pH das águas de estudo e do efluente do Experimento C3, de ciclo completo associado a adsorção em CAGs 9 e 7* (vegetal e mineral, de carvão mineral e babaçu, respectivamente)	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

γ_d	peso específico seco aparente.
γ_s	peso específico dos sólidos;
a	inclinação da curva
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE PC	Água de estudo com produto comercial
AE PD	Água de estudo com padrão
AE	Água de Estudo
Al	Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
b	valor da interseção com o eixo y, quando $x=0$
BET	Área de Superfície Específica
C	concentração do analito expressa em fração decimal
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado pulverizado
CC PC	Ciclo Completo Com Água de Estudo com Produto Comercial
CC PD	Ciclo Completo Com Água de Estudo com Produto Padrão
CC	Técnica de ciclo completo
CFS	Coagulação, Floculação e Sedimentação
CL50	Concentração letal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_t	Concentração teórica;
CTU	Centro de Tecnologia e Urbanismo
\bar{C}_x	concentração média experimental;
D_{10}	Tamanho Efetivo dos Grãos
Dal	Dosagem de Alumínio
DCAP	Dosagem de Carvão Ativado Pulverizado
DCF	Diclofenaco
DIU	Diuron
DL	Dosagem Letal
DNM	Dosagem de Nanomaterial
DP_a	Desvio padrão do intercepto com eixo y;
DP_a	Desvio Padrão do intercepto com o eixo y

DPR	Desvio Padrão Relativo
e	Índice de vazios;
EM	Efeito Matriz
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de tratamento de efluentes
EUA	Estados Unidos da América
FC	Fator de Concentração
FCAG	Filtro de CAG
FLA	Filtro de Laboratório de Areia
G	Gradiente de Mistura
Gf	Gradiente de velocidade média de floculação
Gmr	Gradiente de velocidade média de mistura rápida
GRA	Grafeno
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
HNO₃	Ácido Nítrico
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
HSDB	<i>US Department of health and human services</i>
IAM	Índice de Azul de Metileno
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
IC	Inclinação Média
IC_{cm}	Inclinação média das curvas com matrizes diversas;
IC_{cs}	Inclinação média da curva com solvente;
IF	Índice de Fenol
IMS	<i>Intercontinental Marketing Services</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
K_{oc}	Coefficiente de Sorção da Matéria Orgânica
LABTAR	Laboratório de tratamento de águas e resíduos
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas

MS/MS	Espectrômetro de Massas
MS	Ministério da Saúde;
MWNT	<i>Multi-Wall Carbon Nanotubes</i>
n	Porosidade do material em porcentagem;
N₂	Nitrogênio gasoso
NaOH	Hidróxido de Sódio
ND	Não detectado
NI	Número de Iodo
NTC	Nanotubo de Carbono
NTC1-F	Nanotubo de Carbono 1 funcionalizado
NTC2-F	Nanotubo de Carbono 2 funcionalizado
NTC3-O	Nanotubo de Carbono 3 com tratamento oxidativo
NTC3-T	Nanotubo de Carbono 3 com tratamento térmico
PAC	Cloreto de polialumínio
PC	Produto comercial
PD	Padrão
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processos oxidativos avançados
PSM	Processo de Separação por Membranas
PVDF	Fluoreto de Poliuretano
r	Coefficiente de Correlação
R²	Coefficiente de Determinação
REC	Porcentagem de recuperação;
RV	Rotavapor
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SQ_{res}	Soma dos quadrados dos resíduos
SQ_{tot}	Soma total dos quadrados
SWNT	<i>Single-Wall Carbon Nanotubes</i>
T_c	Tempo de contato
T_f	Tempo de floculação
T_{fil}	Tempo de filtração
T_{mr}	Tempo de mistura rápida
UA	Unidade de Absorbância
UEL	Universidade Estadual de Londrina

UPLC	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VMP	Valor Máximo Permitido
Vs	Velocidade de sedimentação
WHO	<i>World Health Organization</i>
x	Concentração do Analito
y	Área do pico cromatográfico

PIMENTA, José A. A. **Remoção de diuron e diclofenaco em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção.** 2019. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

A ação conjunta de manejo inadequado de resíduos sólidos, da aplicação de agrotóxicos e da ineficiência do tratamento de efluentes prejudicam a qualidade dos mananciais superficiais e subterrâneos, inserindo nestes compostos que podem gerar efeitos adversos à saúde humana mesmo quando presentes em baixas concentrações, por poderem ser bioacumulativos. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar, em escala de bancada, o desempenho da técnica de tratamento de água por ciclo completo, associada ou não à adsorção em relação à remoção dos microcontaminantes diuron - DIU e diclofenaco - DCF, adicionados nas formas de padrão - PD e de produto comercial - PC. O método quali-quantitativo de DIU e DCF foi implementado e validado em UPLC-MS/MS, apresentando linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, especificidade/seletividade e efeito matriz adequados. Dos 16 carvões ativados pulverizados – CAPs, 8 nanomateriais – NMs e 9 carvões ativados granulares – CAGs amostrados, selecionou-se os CAPs 5 (vegetal, de pinus) e 16 (vegetal, de babaçu), CAG9 (vegetal, de babaçu) e o nanotubo de carbono – NTC2 (puro, *multiwall*), como adsorvedores de maior eficiência. Para os adsorvedores selecionados, não foi possível obter correlação aceitável entre a distribuição de porosidade e os índices utilizados. Além disso, a aplicação dos NMs em suspensão, apresentou baixa eficiência comparada aos CAPs e CAGs. A condição de coagulação foi definida em ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, utilizando cloreto de polialumínio em uma amostra de água do rio Tibagi (dosagem de alumínio = 8 mg L^{-1} e $\text{pH} = 6,7$). Nos ensaios de tratabilidade as amostras foram fortificadas com DIU e DCF, resultando em concentrações de $1182,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU na forma de PD; $1181,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU na forma de PC; $49,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF na forma de PD e $48,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF na forma de PC. O tratamento por ciclo completo apresentou eficiência de remoção de 13,0 e 23,9% para DIU, nas formas de PD e PC, respectivamente; e de 0,2 e 1,6%, para DCF, nas formas de PD e PC, sendo ineficaz na remoção de ambos os compostos. Os CAPs foram aplicados em dois tempos de contato, 30 minutos, simulando à aplicação após a coagulação em estações de tratamento de água - ETA e 60 min simulando à aplicação na captação de água bruta. Estas condições apresentaram eficiências de remoção satisfatórias em ambos os pontos de aplicação, embora os menores residuais foram obtidos com o tempo de contato de 60 minutos. Para essa condição, os percentuais de remoção obtidos com 20 mg L^{-1} de CAP16, foram 98,7 e 98,5%, para PD e PC de DIU e 87,2% de PD de DCF; e com dosagem de 10 mg L^{-1} de CAP5 o percentual de remoção com PC de DCF foi de 79,2%. Para o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG9 selecionado, houve remoção de 100% de PD de DIU, PC de DIU e PC de DCF, bem como remoção de 99,6% de PD de DCF, evidenciando a elevada eficiência do pós-tratamento.

Palavras-chave: Tratamento de água. Agrotóxicos. Fármacos. Carvão ativado. Nanomateriais.

PIMENTA, José A. A. **Removal of diuron and diclofenac in waters by conventional treatment technique associated with adsorption.** 2019. 126 p. Dissertation (Master in Civil Engineering) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The joint action of inadequate solid waste management, application of pesticides and the inefficiency of wastewaters treatment plants deteriorates the quality of surface and groundwater sources, inserting in these compounds that can generate adverse effects to human health even when present in low concentrations, due to its bioaccumulative characteristics. The aim of this study was to evaluate the performance of the conventional water treatment technique, associated and not to adsorption regarding the removal of diuron - DIU and diclofenac - DCF, used in the forms of standard - PD and commercial product - PC. The qualitative- quantitative method for analysis of DIU and DCF was implemented and validated in UPLC- MS/MS, resulting in adequate linearity, sensitivity, precision, accuracy, specificity/selectivity and matrix effect. From the 16 pulverized activated carbons - CAPs, 8 nanomaterials - NMs and 9 granular activated carbons - CAGs sampled, CAPs 5 (vegetal, from pine) and 16 (vegetal, from babassu), CAG9 (vegetal, babassu) and the carbon nanotube - NTC2 (pure, multiwall), were the most efficient adsorbents. For the selected materials, it was not possible to obtain an acceptable correlation between the porosity distribution and the indices used. Furthermore, the application of suspended NMs presented low efficiency compared to CAPs and CAGs. The coagulation condition was defined in coagulation, flocculation and sedimentation experiment using polyaluminium chloride in a sample of raw water from Tibagi river (aluminum dosage = 8 mg L⁻¹ and pH = 6.7). The treatability experiments were carried out using study water with DIU and DCF, resulting in concentrations of 1182.0 µg L⁻¹ of DIU in the form of PD; 1181.0 µg L⁻¹ of DIU in the form of PC; 49.0 µg L⁻¹ of DCF in the form of PD and 48.0 µg L⁻¹ of DCF in the form of PC. The conventional water treatment technique presented removal efficiency of 13.0 and 23.9% for DIU, in the forms of PD and PC, respectively; and 0.2 and 1.6%, for DCF, in the forms of PD and PC, respectively; being ineffective in the removal of both compounds. The CAPs were applied in two contact times, 30 minutes, simulating the application after the coagulation in water treatment plants - ETA and 60 min simulating the application at the raw water intake. These conditions showed satisfactory removal efficiencies at both points of application, although the lowest residuals were obtained with the contact time of 60 minutes. For this condition, removal percentages obtained with 20 mg L⁻¹ of CAP16 were 98.7 and 98.5%, for PD and PC of DIU, respectively, and 87.2% for PD of DCF; and at a dose of 10 mg L⁻¹ of CAP5 the percent removal with PC from DCF was 79.2%. Moreover, the association of the the conventional water treatment technique associated with the adsorption in selected CAG9, resulted in 100% removal of PD of DIU, PC of DIU and PC of DCF, as well as removal of 99.6% of DCF PD, evidencing the high efficiency of the activated carbons.

Keywords: Water treatment. Pesticides. Pharmaceuticals compounds. Activated carbon. Nanomaterials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	21
2	OBJETIVO GERAL	23
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1	CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM MANANCIAS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	24
3.1.1	Agrotóxicos	26
3.1.1.1	Diuron.....	27
3.1.2	Fármacos	29
3.1.2.1	Diclofenaco	32
3.2	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	34
3.2.1	Remoção de fármacos e agrotóxicos pela técnica de ciclo completo.....	36
3.3	ADSORÇÃO	38
3.3.1	Carvão Ativado Pulverizado - CAP e Carvão Ativado Granular – CAG	40
3.3.2	Nanotubos de Carbono – NTC e Grafeno - GRA	45
4	MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DOS MICROCONTAMINANTES	48
4.1.1	Implementação do método quali-quantitativo de análise de DIU e DCF.....	49
4.1.2	Preparo de amostras.....	50
4.1.3	Validação do método quali-quantitativo para análise de DIU e DCF.....	52
4.1.3.1	Linearidade.....	52
4.1.3.2	Limites de Detecção – LD e Quantificação – LQ	54
4.1.3.3	Precisão e exatidão	54
4.1.3.4	Efeito Matriz - EM	55
4.1.3.5	Especificidade/Seletividade.....	56
4.2	FASE B – SELEÇÃO DOS ADSORVEDORES PULVERIZADOS E GRANULARES E DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO	56

4.2.1	Experimento B1 - Seleção dos CAPs e NM.....	60
4.2.2	Experimento B2 - Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados.....	61
4.2.3	Experimento B3 - Seleção do CAG	62
4.2.3.1	Determinação da porosidade dos CAGs.....	63
4.2.3.2	Seleção do CAG	63
4.3	FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG	65
4.3.1	Caracterização da água bruta do rio Tibagi.....	65
4.3.2	Avaliação da presença de DIU e DCF na água do rio Tibagi	66
4.3.3	Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi	66
4.3.4	Experimento C1 - Avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo	68
4.3.5	Experimento C2 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados	70
4.3.6	Experimento C3 - Tratamento por Ciclo completo associado à adsorção em CAGs.....	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DOS MICROCONTAMINANTES	73
5.1.1	Implementação do método para análise quali-quantitativo de DIU e DCF	73
5.1.2	Preparo de amostras.....	73
5.1.3	Validação do método quali-quantitativo para análise de DIU e DCF.....	75
5.1.3.1	Linearidade.....	75
5.1.3.2	Limites de Detecção - LD e de Quantificação - LQ.....	76
5.1.3.3	Precisão e Exatidão	77
5.1.3.4	Efeito Matriz - EM	80
5.1.3.5	Especificidade/ Seletividade.....	82
5.2	FASE B – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO, GRANULAR E NANOMATERIAIS E DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO.....	84

5.2.1	Experimento B1 - Seleção dos CAPs e NMs	84
5.2.2	Experimento B2 - Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados	91
5.2.3	Experimento B3 - Seleção do CAG	96
5.2.3.1	Determinação da porosidade dos CAGs.....	96
5.2.3.2	Seleção do CAG	97
5.3	FASE C –EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG.....	99
5.3.1	Avaliação da presença de DIU e DCF na água do rio Tibagi	99
5.3.2	Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	100
5.3.3	Experimento C1 - Avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo	103
5.3.4	Experimento C2 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados	106
5.3.5	Experimento C3 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados.....	110
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	112
7	CONCLUSÕES	113
	BIBLIOGRAFIA.....	115

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O avanço tecnológico associado ao crescimento industrial ocorrido a partir da 2ª Guerra Mundial trouxe para o mercado agentes químicos utilizados em diversos segmentos da sociedade, em busca da manutenção e melhoria da qualidade de vida do ser humano. Como fertilizantes, defensivos agrícolas, produtos de higiene pessoal e medicamentos. No entanto, o descarte inadequado destes tem gerado distúrbios ambientais, dentre os quais destaca-se a poluição dos mananciais superficiais e subterrâneos, que, por vezes, são utilizados como fontes para abastecimento público.

Desta forma, a poluição agrícola difusa, os descartes industriais e de esgotamento sanitário (bruto ou tratado) contribuem com a introdução de microcontaminantes tais como agrotóxicos e fármacos, considerados emergentes no tratamento de água. Estas classes de compostos merecem especial atenção pois, apesar de apresentam-se em geral, em pequenas concentrações, possuem elevada estabilidade em águas (WHO, 2003; TIWARI, 2017; USEPA, 2018), podendo ser acumuladas a longo prazo e representar riscos à saúde pública e ao ambiente.

Desde 2008 o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking de consumo de agrotóxicos no mundo, sendo o Paraná o terceiro maior estado consumidor (RIGOTTO et al., 2014). O estado se encontra entre os maiores produtores de grãos como soja, milho e trigo, culturas que empregam agrotóxicos em grande escala para aumento de produção, como Diuron – DIU [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea], um dos 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, desde 2014 (IBAMA, 2017; PARANÁ, 2013).

O lançamento direto de agrotóxicos nos cultivos, processos de carreamento do ciclo hidrológico, somados ao manejo inadequado como despejo de resíduos provenientes de lavagens de equipamentos de aplicação e embalagens são as principais origens de contaminação (TODESCHINI, 2013). A exposição ao DIU pode gerar efeitos nocivos à saúde humana como problemas no sistema nervoso central, sistema reprodutivo, desregulação endócrina e potencial carcinogênico (BRASIL, 2013).

No caso dos fármacos, após a administração em seres humanos e animais, parte significativa destes compostos é excretada e conseqüentemente, destinada ao esgoto doméstico e/ou diretamente lançadas no meio ambiente (LIMA, 2014). Vinculado a isso, diversos estudos confirmam que os fármacos, em sua maioria, além de persistentes no ambiente, não são completamente removidos nas Estações de Tratamento de Esgoto – ETEs (TIWARI, 2017; BOTERO-COY, 2018; JARIA, 2018; KANAKARAJU, 2018).

Dentre os fármacos amplamente comercializados tem-se o Diclofenaco – DCF [Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzeno acético) um anti-inflamatório que segundo o *US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES* - HSDB (2018), pode apresentar efeitos nocivos à saúde humana como reações dermatológicas, irritação gastrointestinal, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação e asma, além de ser potencialmente tóxico ao ambiente. Nesse sentido, as legislações relacionadas à saúde pública e ao meio ambiente são, periodicamente, revisadas e atualizadas pelos órgãos reguladores governamentais. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) estabelece no padrão de potabilidade, valores máximos permitidos – VMP de concentrações de diversos microcontaminantes, como DIU, cujo VMP é de $90 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, diversos compostos com potencial efeito nocivo à saúde da população e ao meio ambiente como o Diclofenaco – DCF, ainda não possuem um valor limite de referência. Neste contexto, o desafio para produção de água potável cresce, principalmente devido às limitações da tecnologia de tratamento por ciclo completo, que consiste nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, empregada na maioria das Estações de Tratamento de Água – ETAs no Brasil, em relação à remoção de microcontaminantes dissolvidos a níveis de segurança e que atendam aos requisitos estabelecidos pelas legislações vigentes.

Dentre as várias tecnologias de pós-tratamento de água como filtração em membranas, biofiltração, resinas de troca iônica e processos oxidativos avançados como ozonização e foto-catálise, tem-se à adsorção que consiste numa técnica promissora na remoção de micropoluentes dissolvidos, visto sua elevada eficiência na remoção de compostos de pequena massa molecular, como o DIU e DCF (233,1 e $296,05 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente). O principal adsorvente empregado no tratamento de água é o carvão ativado, cuja eficiência se dá principalmente devido a sua elevada área superficial e volume de poros (NETO, 2009; BOTTONI, 2010; JARDIM, 2012; RIGOBELLO, 2012; LIMA, 2018). Os Nanotubos de Carbono – NTC apresentam propriedades similares e/ou superiores aos carvões ativados, como maior área superficial, grande número de poros, propriedades magnéticas devido à presença de metais tais como o ferro, e, potencialmente, elevada capacidade de adsorção (TONUCCI, 2014).

Tomando como base o cenário exposto, fica evidente a relevância da realização de estudos sobre as potencialidades e limitações da associação da adsorção à técnica de tratamento por ciclo completo, visando a remoção de contaminantes emergentes da água de abastecimento, como DIU e DCF, à níveis que sejam seguros para o consumo humano.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar, em escala de bancada, o desempenho da técnica de tratamento de água por ciclo completo, associada e não à adsorção em relação à remoção dos microcontaminantes Diuron – DIU e Diclofenaco – DCF, adicionados nas formas de padrão – PD e de produto comercial - PC.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método quali-quantitativo de análise de DIU e DCF;
- Adquirir, caracterizar/selecionar e determinar as condições de aplicação de adsorvedores pulverizados (Carvão Ativado Pulverizado - CAP e Nanomateriais - NM) e granulares (Carvão Ativado Granular - CAG) disponíveis no mercado nacional e internacional, considerando sua eficiência na remoção dos microcontaminantes;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo para remoção dos microcontaminantes;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo associada à adsorção em adsorvedor pulverizado selecionado para remoção dos microcontaminantes, simulando a aplicação do adsorvente na captação de água bruta e no início da unidade de floculação;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados como pós-tratamento para remoção dos microcontaminantes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM MANANCIAIS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

O avanço tecnológico ocorrido no último século, trouxe para o mercado uma série de produtos que contribuíram com o desenvolvimento sociedade atual. As evoluções mais notórias ocorreram com a elaboração de tecnologias que permitiram a produção de insumos, como os fertilizantes, defensivos agrícolas e medicamentos, destinados à melhoria da qualidade de vida e saúde da população. Não obstante, à produção, o consumo destes produtos em grande escala tem gerado efeitos nocivos ao meio ambiente, visto que, após o seu uso, ou mesmo nas etapas associadas à sua produção, esses acabam tendo como destino final o meio ambiente (PROSAB, 2009).

Os compostos emergentes de interesse são denominados contaminantes emergentes, a USGS (2002) (*United States Geological Survey*) e USEPA (2003), (*United States Environmental Protection Agency*) definem esse grupo de compostos como substâncias químicas (bióticas e abióticas), ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para entrar neste e causar efeitos adversos à saúde humana, e que, podem ainda não estar incluídos em programas de monitoramento, tornando-os candidatos para futuras legislações em função dos avanços científicos acerca de sua toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção do público e dados de ocorrência em vários compartimentos ambientais. Tomando como base a definição de USGS (2002) e USEPA (2003), fica evidente a enorme quantidade de substâncias que podem se enquadrar no grupo de “contaminantes emergentes”, envolvendo compostos presentes em produtos de higiene pessoal, farmacêuticos, agrícolas, industriais, além de microrganismos e algumas toxinas algais (MONTAGNER, 2017).

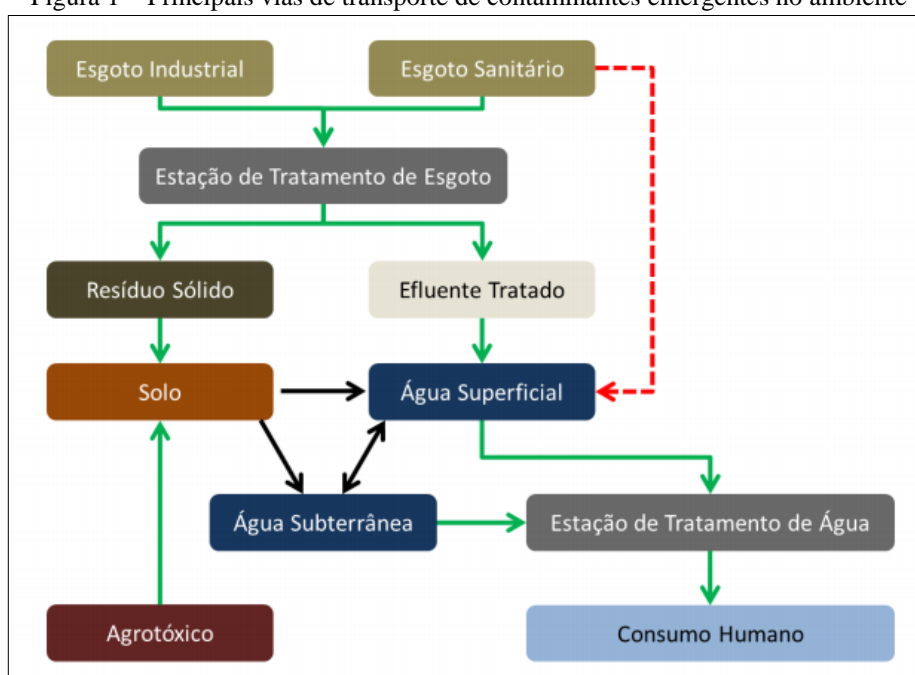
A ocorrência de substâncias no ambiente aquático provenientes direta ou indiretamente da atividade antrópica, decorre de diversos fatores, contudo, dois são os mais incidentes na maioria das regiões do Brasil. A urbanização acelerada em grandes centros impacta os recursos hídricos, normalmente devido ao grande aporte de esgoto doméstico, que pode não receber o tratamento adequado, efluentes industriais, descargas de drenagem urbana nos corpos receptores e a má/inexistente gestão dos resíduos sólidos (MACHADO et al., 2015).

Lindqvist et al. (2005) realizou um estudo de avaliação da eficiência de ETEs da

Finlândia quanto à remoção dos fármacos bupropeno, naproxeno, cetoprofeno, diclofenaco e bezafibrato e verificou que as melhores remoções ocorreram com ibuprofeno, atingindo 92 % em média, e as mais baixas com Diclofenaco – DCF 26% em média. Além disso, foram encontrados fármacos com concentrações menores que as do efluente das ETEs nos corpos hídricos à jusante dos pontos de lançamento, os autores atribuíram a redução das concentrações principalmente ao fator de diluição, não relatando consideráveis degradações dos compostos no ambiente.

Intensivas práticas agrícolas levam a contaminação do ambiente por agrotóxicos, que sofrem ação de processos naturais de retenção (a sorção e adsorção em solo e na matéria orgânica), transformação (degradação química e biológica) e transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) e acabam sendo conduzidos para os ambientes aquáticos, visto que os fenômenos aos quais eles são expostos são majoritariamente relacionados com o ciclo hidrológico (POGĂCEAN et al., 2015). A Figura 1 exemplifica de forma resumida as principais vias de transporte dos contaminantes emergentes até a água de consumo humano.

Figura 1 – Principais vias de transporte de contaminantes emergentes no ambiente



Fonte: Pescara (2014)

Os contaminantes estudados neste trabalho são o Diuron – DIU e o DCF, ambos já foram detectados em águas superficiais, subterrâneas e tratadas. Diversos autores relatam a presença de DCF em águas superficiais, no Brasil e no mundo.

Ternes, (1998) relatou a presença 150 ng L⁻¹ de DCF em água superficial na

Alemanha; Weigel et al. (2002) de 6,2 ng L⁻¹ no Mar do Norte na costa Alemã e Huang et al. (2011) de 94 ng L⁻¹ em água superficial na China. Além disso, Heberer et al. (2002) relata a presença de diclofenaco em água de torneira para consumo humano na cidade de Berlim na concentração de 10 ng L⁻¹.

Britto et al., (2012), detectou uma concentração de DIU próxima a 500 ng L⁻¹ em amostras do rio Poxim, localizado em Sergipe, assim como Buarque (2017), em monitoramento da bacia hidrográfica do rio Japarutuba, verificou concentrações de DIU ao longo de um ano variando de 75 a 815 ng L⁻¹.

3.1.1 Agrotóxicos

Agrotóxicos são substâncias que possuem a finalidade de prevenir a ação ou destruir, direta ou indiretamente insetos, roedores, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal que possam ser prejudiciais às lavouras (SANCHES et al., 2003).

A Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre regulamentação dos agrotóxicos, em seu artigo 2º, inciso I, define agrotóxicos como o produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados aos diversos setores agrícolas, com o objetivo de alterar a composição da flora ou da fauna, para preservá-las da ação nociva de seres vivos que apresentam algum risco, e também são os produtos empregados como desfolhantes, dessecantes e que inibem o crescimento vegetal (BRASIL, 1989).

O desenvolvimento da agricultura desde o último século, está relacionado com a expansão das áreas agricultáveis, uso de fertilizantes e defensivos agrícolas. Em 2018 foram plantados 78,84 milhões de hectares no Brasil (IBGE, 2018), sendo 21,05 milhões de hectares na região Sul. O agronegócio tem significativa participação na economia do país, sendo responsável por 20% em média do total do Produto Interno Bruto – PIB, e por grande parte das exportações brasileiras (MAPA, 2017).

Desde 2008, o Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Segundo o último boletim do IBAMA (2014), em 2014 foram comercializados no país 508,6 mil toneladas de agrotóxicos e afins, dentre os quais destacam-se as principais classes empregadas: herbicidas (57,99%), inseticidas (12,30%) e fungicidas (10,62%) (IBAMA, 2014).

Estes compostos podem ser classificados de diversas formas, como quanto à sua finalidade (inseticida, herbicida, acaricida), modo de ação (ingestão, contato fumegante) e à origem (orgânicos e inorgânicos), sendo que, destes orgânicos são os mais empregados

(INOUE et al., 2014; SAVOY, 2011). Os agrotóxicos também são classificados de acordo com seus efeitos toxicológicos agudos segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (ANVISA, 2016), conforme Tabela 1.

Tabela 1- Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe	Nível de Toxicidade	Cor indicada na embalagem de produtos comercializados
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)

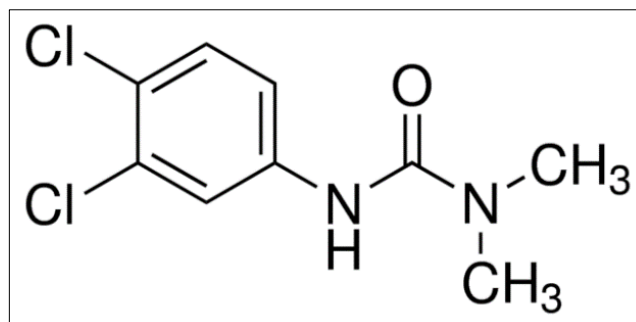
Os estudos para classificação toxicológica de agrotóxicos são realizados com exposição oral, dérmica e inalatória para determinar a concentração letal mediana - CL_{50} , e a dose letal mediana - DL_{50} , que expressa a quantidade em miligrama do composto tóxico por quilo de peso corporal, necessária 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).

3.1.1.1 Diuron

O DIU é um herbicida sistêmico, cujo nome segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985) é 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia, cuja estrutura química está apresentada na Figura 2. Ele chega as plantas por meio do sistema radicular destas que o encaminha para os caules e folhas, inibindo o processo de fotossíntese, pela limitação de compostos que as fornecem energia, como trifosfato e adenosina – ATP, prejudicando assim, os principais processos metabólicos e levando-as à secagem. Geralmente, o DIU é aplicado em situações de pré e pós-emergência, em plantas que infestam culturas de cana-de-açúcar, citros, café, videira, cacau, banana, abacaxi, alfafa e seringueira, milho, soja e trigo (ANVISA, 2003a).

Figura 2 - Fórmula estrutural química do herbicida diuron



Fonte: Anvisa (2003)

USEPA (2003), verificou, por meio de ensaios ecotoxicológicos que o DIU é moderadamente tóxico para animais aquáticos, como trutas-arco-íris, *bluegill sunfish*, pulga de água, salmão listrado, ostra oriental e camarão marrom. Para o microcrustáceo *Daphnia magna*, a concentração letal – CL50_{48h} calculada para a toxicidade aguda, foi 0,16 mg L⁻¹; para os peixes *Oncerynchus clarki* e *Pimephales promelas* a CL50_{96h} foi de 0,71 e 14 mg L⁻¹, respectivamente, sendo ainda classificado de acordo com Anvisa (2016), como classe III e nível moderado de toxicidade (Tabela 1).

Associado a isso, o DIU apresenta um moderado Coeficiente de Sorção na Matéria Orgânica - K_{oc} (K_{oc} = 418 a 560), conforme apresenta a Tabela 2 indicando pouca tendência de sorção em sedimentos de corpos hídricos, bem como no solo das culturas nas quais é aplicado, aumentando sua mobilidade para os meios aquáticos, devido à ação do ciclo hidrológico (GEBLER e SPADOTTO, 2004). O tempo de meia vida do DIU estimado para a degradação por hidrólise é de 1490 dias, e para a fotocatalise o tempo de 43 a 2180 dias, um tempo relativamente longo. Indicando que o DIU pode ser facilmente carreado para as águas superficiais e lixiviado para as águas subterrâneas, apresentando persistência no meio aquático (MONCADA, 2017; JURKEVICZ, 2017) As principais características e propriedades físico-químicas do DIU são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Classificação dos valores de força de sorção na matéria orgânica

Classificação do K _{oc}	Valores de K _{oc}
muito forte	K _{oc} > 5000
forte	600 < K _{oc} < 4999
moderado	100 < K _{oc} < 599
fraco	0,5 < K _{oc} < 99

Fonte: Gebler e Spadotto (2004)

Quando se degrada no meio ambiente, o diuron pode gerar subprodutos, sendo o principal deles o 3,4-dicloroanilina ($C_6H_5Cl_2N$), que quando metabolizada pode gerar o azobenzeno ($C_{12}H_{10}N_2$), ambos tóxicos tanto para fauna quanto para flora (CÁMARA et al. 2008).

O DIU está entre os 10 agroquímicos mais vendidos no Brasil, sendo o Paraná o segundo maior consumidor, ficando atrás apenas do estado de São Paulo. Segundo o relatório de comercialização de agrotóxicos publicado por IBAMA (2018), até outubro de 2018 do ano 50,21 toneladas de diuron foram consumidos no estado do Paraná.

Tabela 3 - Características e propriedades físico-químicas do DIU
Características e Propriedades físico-químicas

Fórmula molecular	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Grupo químico	uréia
Classe toxicológica	III
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	233,1
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	36,4
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	158
Pressão de vapor ($mm\ Hg$, $25\ ^{\circ}C$)	$6,90\ 10^{-8}$
Meia vida em água (d, pH 5,0)	1490
DL ₅₀ exposição oral em ratos ($mg\ kg^{-1}$)	4721
DL ₅₀ exposição dérmica em ratos ($mg\ kg^{-1}$)	2000

Fonte: Adaptado de Moncada (2017); USEPA (2003); ANVISA (2016).

3.1.2 Fármacos

Os compostos farmacêuticos podem ser classificados como quimioterápicos, antibióticos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antidepressivos, anticonvulsivantes, contraceptivos entre outros. Esse grupo de substâncias químicas com propriedades medicinais incluem compostos orgânicos e inorgânicos, embora, grande parte dos fármacos modernos são compostos por substâncias orgânicas de baixo peso molecular (< 500 Daltons) (TAMBOSI, 2008).

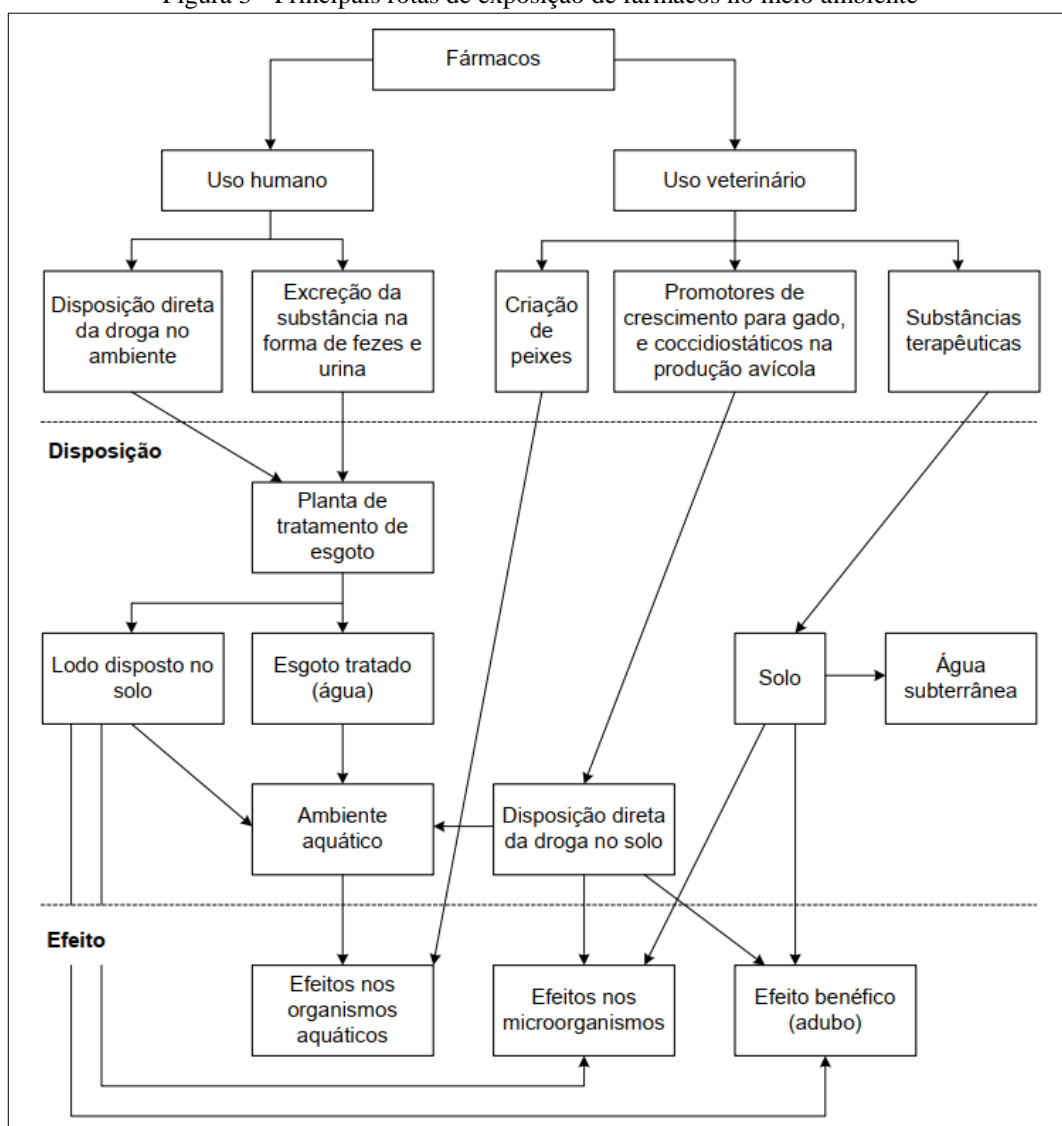
Os fármacos são administrados topicamente (inalação e aplicação na pele), internamente (administração oral), ou parentalmente (injeções e infusões), seja nos domicílios, hospitais ou clínicas. Após uso, as moléculas dos princípios ativos são distribuídas e parcialmente metabolizadas, e as concentrações sobressalentes excretadas pelo organismo, principalmente pelas fezes e urina, em quantidades variadas que acabam atingindo as ETEs (RIGOBELLO, 2012).

No Brasil a maioria das ETEs não são projetadas para remover microcontaminantes, fazendo assim, com que o destino final desses compostos seja o corpo hídrico de lançamento

dos efluentes (RIGOBELLO, 2012). Além desta, existem várias rotas possíveis para ocorrência de fármacos no ambiente aquático, Tambosi (2008) indica as principais vias de exposição ao ambiente para os fármacos, conforme Figura 3.

A principal preocupação ambiental da presença de fármacos está relacionada com algumas de suas propriedades intrínsecas, como lipofilicidade, baixa volatilidade e baixa biodegradabilidade, conferindo a eles grande potencial de bioacumulação e persistência no meio ambiente (RIGOBELLO, 2014). Ademais, Mulroy (2001) complementa que dos fármacos que atingem o meio ambiente somente alguns são química e/ou biologicamente degradados, cerca de 50% a 90% da concentração dos compostos lançados persiste inalterada.

Figura 3 - Principais rotas de exposição de fármacos no meio ambiente



Fonte: Tambosi (2008)

A presença destes compostos nos copos hídricos é relatada a mais de 30 anos. Garrison et al. (1976) nos EUA, verificou a presença de ácido clofíbrico em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) na faixa de 0,8 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nos últimos anos, o conhecimento sobre a ocorrência ambiental de fármacos tem aumentado, devido ao desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de determinar compostos farmacêuticos em baixas concentrações (TAMBOSI, 2008).

Desde então, diversos trabalhos vêm sendo publicados acerca da ocorrência de fármacos em águas naturais (KÜMMERER e HELMERS, 2000; KOLPIN et al., 2002; PETROVIC, et al., 2005; KUSTER et al., 2008; VALCÁRCEL et al., 2011; TIWARI, 2017; KANAKARAJU; 2018; FOUREAUX, 2019).

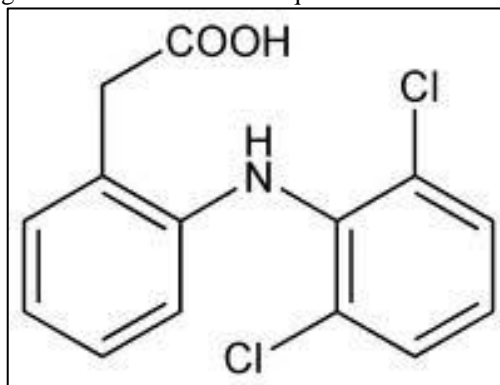
3.1.2.1 Diclofenaco

O Diclofenaco - DCF cujo nome é Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzeno acético, com fórmula estrutural química conforme Figura 4, é um anti-inflamatório esteroide amplamente empregado para alívio de dor e inflamações, principalmente em casos específicos como artrite reumatoide, osteoartrites tendinites e dores pós-operatórias (BRUNTON, 2012; 2006; TONUCCI, 2014).

Ele é encontrado comercialmente principalmente na forma de DCF sódico. Fármacos como o DCF por não necessitarem de prescrição médica acabam sendo amplamente utilizados, corroborando assim, para o aumento da probabilidade de sua presença em corpos d'água, que por sua vez podem empregados no abastecimento público.

Romano (2018) afirma que é difícil calcular o consumo global exato de diclofenaco por várias razões. Algumas delas são o uso de diferentes nomes comerciais, uso para fins humanos e veterinários não acompanhados e a facilidade de acesso pela população. No entanto, há uma estimativa de que cerca de 940 toneladas de diclofenaco são consumidas anualmente em todo o Planeta, em dados baseados do IMS (*Intercontinental Marketing Services*) (LONAPPAN et al., 2016).

Figura 4 - Fórmula estrutural química do diclofenaco



Fonte: Inmetro (2013)

Segundo o HSDB (2018) os efeitos de exposição mais importantes ao diclofenaco sódico são reações dermatológicas como dermatites, irritação gastrointestinal, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação e asma. Além disso, o DCF é potencialmente tóxico para o meio ambiente não sendo recomendado o descarte na rede de esgotos, em corpos hídricos ou no solo (WHO, 2003).

A maior parcela de lançamento de DCF se dá por meio das redes de esgotos,

contudo, se lançado, ele possui K_{oc} de 830, considerado forte (Tabela 2) indicando tendência de adsorção em sedimentos de corpos hídricos ou material particulado suspenso, conforme Tabela 4, que apresenta as principais características e propriedades físico-químicas do DCF.

Tabela 4 - Características e propriedades físico-químicas do diclofenaco

Características e Propriedades físico-químicas	
Fórmula lar	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$
Grupo químico	anti-inflamatórios não esteroides
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	296,05
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	Praticamente insolúvel
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	276
Pressão de vapor ($mm\ Hg, 25\ ^{\circ}C$)	$6,1\ 10^{-8}$
Meia vida em plasma humano (hr)	2
DL_{50} exposição oral em ratos ($mg\ kg^{-1}$)	55 - 240

Fonte: Inmetro (2013).

Efeitos toxicológicos em seres humanos foram observados devido a exposição inadequada ao DCF, sendo os mais comuns, alterações inflamatórias e degenerativas no fígado, alterações renais, lesões gastrointestinais (sangramento e ulceração) e efeitos adversos sobre o sistema nervoso central (HARDMAN et al. 2005).

As “doses terapêuticas” são dosagens determinadas para estimar os riscos que os fármacos podem causar na saúde do homem, ou para propor valores de referência (RIGOBELLO, 2012). Webb et al. (2003) realizou uma estimativa da quantidade e dos potenciais efeitos da presença de DCF em água para consumo humano, comparando valores de doses terapêuticas diárias com concentrações de DCF encontradas na água potável, e verificaram que o ser humano ingere em média $12\ ng\ L^{-1}$ de DCF, tomando como base o consumo médio de $2,5\ L\ d^{-1}$, sendo a dose terapêutica média de $25\ mg\ d^{-1}$.

A concentração de fármacos encontrada em água potável geralmente é menor que os valores de dose terapêutica, entretanto, a investigação dos efeitos toxicológicos dos fármacos não pode ser ignorada, sendo necessária a realização de estudos a longo prazo referentes à exposição humana indireta em baixas concentrações destes e de seus metabólitos (RIGOBELLO, 2012).

3.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Os tipos de tratamento que podem ser empregados variam principalmente em função da qualidade da água bruta disponível e da qualidade final desejada após o tratamento. Di Bernardo e Dantas (2017) afirmam que, a escolha da técnica ou dos processos combinados está condicionada a diversos fatores, sendo essencial o conhecimento das características da água bruta, da disponibilidade de estudos de tratabilidade e das condições socioeconômicas.

Segundo Francisco (2016) os processos de tratamento de água podem ser classificados em duas categorias:

- Baseado na retenção de contaminantes, como clarificação, adsorção e filtração em meio granular e em membranas, que, geralmente, necessitam de procedimentos regulares de limpeza e substituição de consumíveis como filtros, carvão ativado e membranas;
- Baseado na degradação ou oxidação química de contaminantes, como radiação ultravioleta, ozonização e cloração, que apesar de dispensarem os procedimentos regulares de limpeza e substituição, podem acarretar a formação de subprodutos, potencialmente prejudiciais à saúde.

Scott (1995) apresenta um resumo das etapas de tratamento empregadas em função das diferentes condições de qualidade da água na Tabela 5, e Parsons e Jefferson (2006), apresentam na Tabela 6 uma visão geral do desempenho de alguns processos de tratamento de água voltados para remoção de compostos orgânicos de baixa massa molecular.

Tabela 5 - Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.

Qualidade da água	Etapas de tratamento
Limpa, não poluída	Desinfecção
Não poluída; presença de sólidos suspensos	Filtração → Desinfecção
Coloides em pequenas concentrações	Coagulação → Filtração → Desinfecção
Coloides em altas concentrações	Coagulação → Decantação → Filtração → Desinfecção
Poluentes Orgânicos	Coagulação (adsorção, oxidação)* → Decantação (oxidação)* → Filtração (oxidação, adsorção)* → Desinfecção

*técnicas alternativas ou auxiliares

Fonte: Adaptado de SCOTT (1995).

A remoção de poluentes orgânicos como os fármacos e agrotóxicos, como afirma Scott (1995), só ocorre com a associação de etapas de pré ou pós tratamento ao ciclo completo, processos como adsorção e oxidação são os mais comumente empregados, entretanto, novas tecnologias como troca iônica e Processos Oxidativos Avançados – POA, também são indicados para remoção destes compostos. A Tabela 7 apresenta um panorama resumido das principais técnicas de tratamento para remoção de microcontaminantes e os respectivos percentuais de remoção de cada tratamento.

Tabela 6 - Comparação das capacidades de remoção de compostos orgânicos por processos convencionas e avançados de tratamento de água

Capacidade de remoção das tecnologias de tratamento						
Composto	Convencional	Troca iônica	CAG	Ozônio e CAG	PSM	POA
MON	excelente	boa	baixa	baixa	boa	boa
Agrotóxicos	baixa	-	boa	excelente	boa	excelente
Fármacos	baixa	-	baixa	boa	-	boa
Algas	excelente	-	baixa	baixa	boa	baixa

MON – matéria orgânica natural; CAG – carvão ativado granular; POA – processos oxidativos avançados PSM – processo de separação por membranas

Fonte: Adaptado de Parsons e Jefferson (2006).

Apesar de Parsons e Jefferson (2006), indicarem a ozonização e POA para tratamento de microcontaminantes, Lima (2018) afirma que tais tecnologias além de onerosas são complexas, necessitando de operadores qualificados, fazendo assim com que sua aplicação em escala real em ETAs no Brasil, ainda seja uma realidade distante.

Tabela 7 - Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas na remoção microcontaminantes e os percentuais de remoção de cada tratamento.

Técnica de tratamento	Composto estudado	Porcentagem de remoção	Comentários	Referências
Ciclo Completo	Diuron e Metolacoloro	68,73% de remoção de diuron e 12,63% de metolacoloro	Técnica ineficiente	Jurkevicz (2017)
	17 α -etinilestradiol e β -estradiol	0% de remoção para α -estradiol e 2% de remoção para β -estradiol		Westerhoff et al (2005)
	Diclofenaco	0%		Rigobello (2012)
Filtração em membranas	Atrazina	>97%	Membranas de nanofiltração	Plakas e Karabelas (2008)
CONTINUA				
Técnica de tratamento	Composto estudado	Porcentagem de remoção	Comentários	Referências
Filtração direta + Ozônio	Carbofurano	2,5%	A água bruta continha em torno de 70 $\mu\text{g L}^{-1}$ de carbofurano e com a aplicação de 4 mg L^{-1} de O_3 a remoção foi satisfatória	Sens et al. (2004)
Filtração em membranas	Atrazina	>97%	Membranas de nanofiltração	Plakas e Karabelas (2008)
Ciclo completo + CAG babaçu	Diuron e Hexazinona	99,95% de remoção de diuron e 99,84% de hexazinona	Alta eficiência de remoção devido filtração em CAG	Voltan (2014)
Oxidação	Glifosato	97%	dosagem de cloro de 2,1 mg L^{-1} , com tempo de contato de 7,5 minutos	Speth (1993)
Filtração em membranas	Atrazina	>97%	Membranas de nanofiltração	Plakas e Karabelas (2008)

Fonte: Autor (2019)

3.2.1 Remoção de fármacos e agrotóxicos pela técnica de ciclo completo

A técnica de tratamento de água para fins potáveis amplamente empregada no Brasil envolve a remoção físico-química de materiais particulados através de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, técnica conhecida como de ciclo completo, com comprovada eficiência na remoção de material particulado (LIBÂNIO, 2010).

Na maioria das ETAs à primeira etapa do tratamento por ciclo completo consiste na

coagulação, onde o emprego de coagulantes altera a força iônica do meio. Os coagulantes geralmente empregados são sais de alumínio e ferro, como cloreto férrico, sulfato férrico, poli-cloreto de alumínio - PAC, sulfato de alumínio dentre outros. A coagulação ocorre em uma unidade de mistura rápida (hidráulica ou mecanizada), que gera um Gradiente de Mistura - G elevado, responsável pela dispersão do coagulante no meio líquido. O processo de coagulação é essencialmente rápido, em poucos segundos ocorre a conjunção entre coagulante, água e partículas, principalmente em virtude de dois fatores (DI BERNARDO; DANTAS, 2017).

- Reação química do coagulante com a água formando espécies hidrolisadas, estas reações estão intrinsicamente relacionadas com a concentração do metal e pH do meio.
- Transporte físico das espécies hidrolisadas realizando o contato com as impurezas presentes na água, esse processo é muito rápido (décimos de segundos até 100s) dependendo de diversas características como pH, temperatura, condutividade, concentração de impurezas dentre outros.

O mecanismo de coagulação, predominantemente empregado, para coagulantes químicos é o de varredura, no qual ocorre a redução da força de repulsão eletrostática e dominância das forças de atração de Van der Waals, gerando a desestabilização dos coloides presentes no meio líquido, aliada a formação de precipitados do metal (coagulante), que aprisionam as impurezas para posterior remoção (DI BERNARDO; DANTAS, 2017).

Posteriormente à coagulação, a água é submetida a um G mais lento (hidráulico ou mecanizado), na etapa de floculação, por um período de tempo mais longo garantindo o encontro dos coloides desestabilizados formando flocos com massa específica maiores que da água, para que sejam removidos na etapa de decantação ou flotação (DI BERNARDO; DANTAS, 2017).

A decantação, consiste no processo (tecnologia mais empregada em ETAs do Brasil) no qual as partículas com massa maior que da água por meio da ação da força da gravidade sofrem movimento descendente, promovendo a separação entre as fases líquida e sólida, clarificando o meio líquido. Os decantadores convencionais consistem em grandes tanques retangulares com escoamento horizontal, nestes podem ser adicionadas placas ou módulos tubulares, de modo a aumentar a distância entre a entrada e saída da água do tanque, elevando a capacidade de sedimentação, estes são os denominados decantadores de alta taxa (DI BERNARDO, SABOGAL, 2008).

Por fim, nas unidades de filtração a separação das partículas coloidais, suspensas e microrganismos ocorre pelo escoamento da água através de um meio poroso que compõe o filtro. Nas ETAs do Brasil são empregados quase que totalmente meios filtrantes de areia, podendo ou não ser acompanhados de uma camada de antracito (LIBÂNIO, 2010). A etapa de filtração consiste geralmente na última barreira de separação entre fase sólida e líquida, desta forma é considerada a etapa responsável por produção de água que atenda aos requisitos estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Um dos primeiros trabalhos acerca da remoção de microcontaminantes pela técnica de ciclo completo foi publicado por Miltner et al. (1989), os autores avaliaram a remoção dos agrotóxicos, alaclor ($C_{14}H_{20}ClNO_2$), metolacoloro ($C_{15}H_{22}ClNO_2$), atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$), cianazina ($C_9H_{13}ClN_6$), simazina ($C_7H_{12}ClN_5$) e liuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$), e verificaram remoções de apenas uma pequena parcela, chegando ao valor máximo de 24%, para alaclor.

Westerhoff et al. (2005), avaliou a remoção de 17β -estradiol ($C_{18}H_{24}O_2$) e 17α -etinilestradiol ($C_{20}H_{24}O_2$) também pela técnica de ciclo completo, e verificou que e somente 25% de ambos os compostos foram removidos da água, sendo necessária a adoção de técnicas mais avançadas de tratamento para redução dos residuais de ambos os fármacos. Vieno et al. (2006) verificou que após tratamento por ciclo completo, com uso de sulfato de alumínio como coagulante somente 5% da concentração inicial de $1.024,0 \mu g L^{-1}$ de diclofenaco foi removida pelo tratamento.

Melo (2017) avaliou pela técnica de ciclo completo a remoção de atrazina e simazina, e verificou que para água do Rio Tibagi fortificada com $55,8$ e $60,9 \mu g L^{-1}$ dos compostos respectivamente foram obtidas remoções de $14,3$ e $10,8\%$.

A dificuldade de remoção de microcontaminantes pela técnica de ciclo completo, ocorre devido ao reduzido tamanho destas partículas e a fatores relacionados às condições operacionais da estação, como: concentração de reagente, pH, temperatura, tempo de contato e parâmetros hidráulicos (RIBEIRO, 2002); Demandando assim, estudos sobre novas técnicas e processos complementares de tratamento, como adsorção.

3.3 ADSORÇÃO

Di Berardo (2017) afirma que o processo de adsorção consiste quando duas fases imiscíveis (fluída e sólida) entram em contato, devido as forças de atração entre ambas. Deste modo, as moléculas adsorvidas na interface são denominadas adsorvatos, enquanto o material

na qual elas se adsorvem adsorvente. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o adsorvato no fluído e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo, no qual a fase fluída passa continuamente até que não haja mais transferência de massa, ou em suspensões onde o contato ocorre por meio de aplicação de gradientes de velocidade. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças como, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças Van der Waals. Na maioria dos casos a adsorção ocorre quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (DROGUETT, 1983).

O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas, adsorção química e física, sendo a principal diferença a força adsortiva entre as fases. A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração (forças de Van der Waals) entre adsorvato e adsorvente, são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio adsorvato com o meio em que ele se encontra, neste tipo de adsorção não há ligação química entre ambos, e a natureza do adsorvato se mantém inalterada. As forças de Van der Waals podem ter um longo alcance, contudo, são fracas. Esse tipo de adsorção é quase sempre reversível, dependendo intrinsecamente da interação eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. (DROGUETT, 1983; FERNANDES, 2005; FRANCISCO, 2016).

Já na adsorção química, o adsorvato é fixado no adsorvente através de ligações geralmente covalentes ou iônicas, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas do adsorvato e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais, neste caso as moléculas geralmente não são atraídas para qualquer local da superfície, mas sim somente para os pontos ativos. Na maioria

das vezes a adsorção química é irreversível (FOUST et al., 1982; NOLL et al., 1992).

Os fatores que podem influenciar na eficiência de adsorção são intrinsicamente relacionados com as características do adsorvente, resultantes basicamente da forma de ativação e do material de origem, como: distribuição de volume específico, área de superfície específica, presença de grupos funcionais de superfície e pH. Além disso, as condições experimentais (temperatura, tempo de contato, agitação e presença de compostos competindo pelos sítios de adsorção) também afetam a eficiência da adsorção, favorecendo ou dificultando esse processo (KURODA et al., 2005).

Di Bernardo e Dantas (2017) afirmam que existem diversos tipos de materiais adsorventes usados no tratamento de água, como as resinas de troca iônica, óxidos de metais, alumina ativada, com principal destaque no Brasil os Carvões Ativado Granulares – CAGs e Pulverizados - CAPs.

Diversos trabalhos confirmam a elevada eficiência do emprego de CAP e CAG na remoção de microcontaminantes no tratamento de água (AL BAHR, 2012; BHADRA, 2016; LAROUS, 2016; CANSADO, 2017; DE FRANCO, 2018; NAGHIPOUR, 2018).

No entanto, trabalhos mais recentes estão investigando o emprego de Nanomateriais – NM na adsorção de contaminantes emergentes. Dentre estes se destacam os Nanotubos de Carbono – NTC e Grafeno – GRA, que constituem uma alternativa promissora devido sua grande área superficial específica, pequeno tamanho e serem formados por estruturas ocas em camadas (CHEN, 2011; DENG, 2012; HU, 2015; HIEW, 2018).

3.3.1 Carvão Ativado Pulverizado - CAP e Carvão Ativado Granular – CAG

Carvão ativado é um material carbonado, com alta porosidade, e o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas de abastecimento na remoção de compostos dissolvidos que causam sabor, odor, cor e toxicidade. Sua eficiência de adsorção está diretamente relacionada com origem do material empregado na produção (vegetal, animal, mineral) e do seu processo de ativação (física ou química), na qual os espaços entre as camadas cristalizadas do material se tornam livres, permitindo que vários compostos de carbono do carvão sejam liberados, criando os poros (DI BERNADO, MINILLO, DANTAS, 2010; AL BAHRI et al., 2012).

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização da matéria prima e a ativação. A carbonização consiste na decomposição térmica da matéria prima no processo de pirólise do material carbonáceo, com emprego de temperaturas acima de 500 °C, eliminando espécies não carbônicas produzindo uma massa de

carbono fixa com uma estrutura porosa rudimentar, geralmente após a pirólise a área superficial do carvão ativado é de algumas dezenas de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, na qual, a maioria dos poros ainda é fino e permanecem fechados (BAÇAOUÏ et al., 2001).

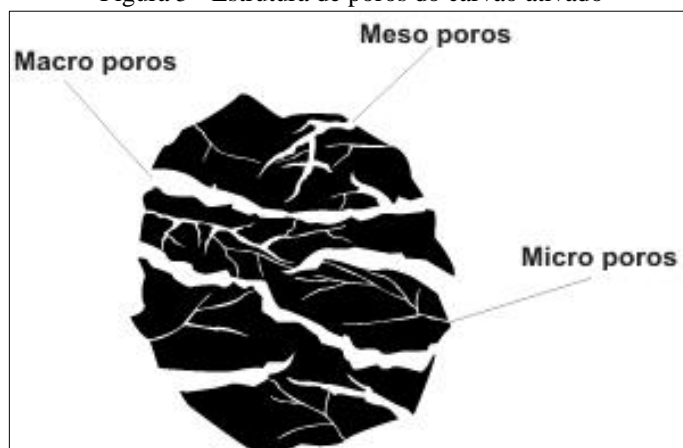
A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão e a criação de outros poros. É no processo de ativação que ocorre controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (MARSH, 2006).

De acordo com Borges et al., (2003) e Mohan e Pittman, (2006) a ativação pode ser química ou física:

- Ativação química: consiste na impregnação de agentes ativantes como cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxidos de metais alcalinos no material ainda não carbonizado, com um aquecimento moderado entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, no qual estes agentes proporcionarão a formação de ligações cruzadas, tornando o material menos propenso à volatilização quando aquecido à temperatura elevada. Ocorre a ligação de valências livres das moléculas do adsorvente no adsorbato.
- Ativação física: consiste na reação do carvão com vapores de água, dióxido de carbono (CO_2), ou uma mistura destes dois gases a temperaturas acima dos $800\text{ }^\circ\text{C}$, após a carbonização, onde as moléculas se ligam fracamente ao adsorvente, não alterando suas características físicas.

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, devido aos processos de ativação, uma vez ativado o carvão apresenta porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, como apresenta a Figura 5. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidades (DI BERNARDO E DANTAS; 2017).

Figura 5 - Estrutura de poros do carvão ativado



Fonte: MARSH, 2006

Segundo a IUPAC (1985) os poros do carvão ativado 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.

Di Bernardo e Dantas (2017) afirma que, o carvão ativado é um substancia inerte, que pode ser produzida a partir das mais diversas matérias primas, sendo os materiais mais comumente empregados na produção de carvão a madeira, casca de coco e turfa.

O carvão ativado pode ser Granular - CAG, que é empregado em colunas de filtração de leitos fixos, ou Pulverizado - CAP que geralmente é utilizado em estações de tratamento em forma de suspensão.

O tipo de carvão a ser utilizado geralmente é determinado em função da qualidade da água. Em locais onde há grande sazonalidade na qualidade da água adota-se o CAP, visto a possibilidade de aplicação somente em situações de risco e possibilidade de variação da dosagem na aplicação, já em locais onde a qualidade da água mantém-se relativamente similar durante o ano a utilização de CAG é mais recomendada devido a ele ser aplicado em leitos fixos de filtração (ROSA, 2008).

O CAP pode ser aplicado em quatro etapas, sendo as principais vantagens e desvantagens de cada uma delas segundo Di Bernardo e Dantas (2017):

- Captação: permite maior tempo de contato com o adsorvato, entretanto pode haver competição pelos sítios adsorptivos reduzindo assim a capacidade do CAP de remover o composto de interesse, podendo necessitar de maior dosagem de CAP;
- Antes de Mistura rápida: há grande mistura que propicia o contato do carvão com os compostos e não há interferência por parte do coagulante, entretanto, assim como na captação há competição pelos sítios adsorptivos;
- Mistura Rápida: Há boa mistura com tempo de contato razoável, porém pode haver interferência do coagulante na adsorção;
- Antes da Filtração: pouca competição entre compostos de interesses com outras impurezas, contudo o tempo de contato é baixo, risco de transpasse de carvão nos filtros e problemas de colmatção do meio filtrante reduzindo a carreira de filtração.

Já o CAG é empregado por meio de colunas em filtros, nos quais a água permeia permitindo o contato entre adsorvato e adsorvente. Os Filtros de CAG – FCAGs, geralmente são empregados em ETAs após a filtração em areia, são utilizados até que o carvão perca sua capacidade de adsorção dos compostos, que então deve ser substituído por outro (DI BERNADO; SABOGAL, 2008).

Di Bernardo e Dantas et. al. (2011), realizou um experimento de curvas de ruptura com CAG vegetal de babaçu em escala piloto para avaliar a capacidade máxima adsorptiva com água de estudo contendo $23,4 \text{ mg L}^{-1}$ de produto comercial de DIU, vazão de 2 L h^{-1} , com coluna de CAG com 2 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, num experimento que durou 54 horas. Dentro do tempo de filtração do experimento não foi possível verificar a capacidade máxima de adsorção do CAG de babaçu, uma vez que, após 54 horas a concentração residual de DIU no efluente era de aproximadamente $2,8 \text{ mg L}^{-1}$, demonstrando a alta capacidade de adsorção do carvão estudado.

Franco et. al. (2018) realizou a curva de ruptura de DCF em escala de bancada com uso de CAG, com filtros de 12 mm interno e quantidade de carvão variando em função da concentração de DCF, que variou de 20 a 100 mg L^{-1} e vazões de 0,3 e $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Os autores verificaram que vazão de 3 mL min^{-1} , concentração de 20 mg L^{-1} de DCF e coluna com 0,5 g de CAG o tempo de ruptura foi de 150 minutos na condição experimental I, enquanto na condição experimental II com aumento da vazão para 5 mL min^{-1} , concentração de 100 mg L^{-1} de DCF e coluna com 1,5 g de CAG o tempo de ruptura foi menor de cerca de 50 minutos. Pôde-se concluir que apesar de se ter aumentado 3 vezes, a quantidade de carvão, o aumento substancial de dosagem de DCF e vazão tiveram influência tanto no tempo de

contato quanto na quantidade de composto à ser adsorvida, reduzindo a capacidade adsortiva do CAG e conseqüentemente sua vida útil, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados acerca das características de cada compostos em particular para que sejam empregados em ETAs.

De modo geral, a literatura indica que a eficiência de adsorção em CAP é menor que em CAG, visto que os filtros de CAG recebem água já filtrada como efluente, além de possuir pequenos poros com grande superfície interna, enquanto o CAP possui grandes poros com menor superfície interna (DI BERNARDO, DANTAS, 2017).

São diversas as propriedades físicas do carvão utilizado no tratamento de água, entretanto, os índices mais utilizados na caracterização dos carvões ativados indiretamente são:

- Número de Iodo – NI: Segundo a NBR 12073/199 consiste na quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão, quando a concentração de iodo no equilíbrio é de $2,5 \text{ g L}^{-1}$, dando um indicativo da quantidade de microporos;
- Índice de Azul de Metileno – IAM: Segundo a norma japonesa JIS K 1474/1991 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração residual é de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, dando um indicativo da quantidade de mesoporos;
- Índice de Fenol – IF: É definido pela NBR 12074/1991 como a quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessária para reduzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 200 a 20 mg L^{-1} , também sendo indicativo da quantidade de mesoporos;

A Tabela 8 apresenta as principais vantagens e limitações de se realizar o emprego de CAPs e CAGs no tratamento de água para abastecimento.

Tabela 8 - Vantagens e desvantagens do emprego de CAP no tratamento de água

	Tipos de Carvão	
	CAG	CAP
Vantagens	Maior área superficial	Menor custo inicial comparado ao CAG
	Regeneração Recomendável na presença contínua de microcontaminantes	
Desvantagens	Maior custo comparado ao CAP	Maior geração de lodo e eventual dificuldade de disposição
		Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida

Fonte: Snoeying e Summers (1990)

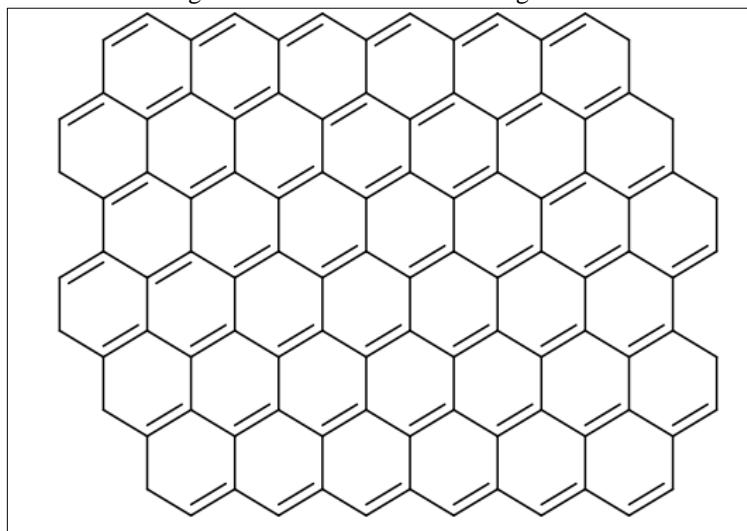
3.3.2 Nanotubos de Carbono – NTC e Grafeno – GRA

Uma das principais frentes de pesquisas atuais consiste no desenvolvimento e aplicação de nanotecnologias, como os nanomateriais. Tendo destaque, atualmente, as nanopartículas metálicas, Grafeno - GRA, e Nanotubos de Carbono - NTC (KAR; BINDAL; TEWARI, 2012). O GRA é um material constituído de folhas planas de átomos de carbono arranjados em forma de prismas hexagonais, conforme Figura 6 e Figura 7. As principais propriedades do grafeno e seus derivados são alta condução de calor e eletricidade, flexibilidade mecânica, grande área superficial (em torno de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), característica que o torna uma forte opção para aplicação como adsorvente (CHEMINSKI, 2018).

Os NTC são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros na ordem de poucos nanômetros e comprimento na ordem de alguns micrômetros. Os NTC podem ser classificados em NTC de Paredes Simples – SWNT (*Single-Wall Carbon Nanotubes*), constituídos por apenas uma única camada de grafeno; e NTC de paredes múltiplas – MWNT (*Multi-Wall Carbon Nanotubes*), formados pelo enrolamento de várias camadas de grafeno dispostas de forma concêntrica, conforme Figura 7 (TONUCCI, 2014).

As propriedades físico-químicas dos NTC variam devido à sua estrutura não polar, estes têm tendência a ter comportamento hidrofóbico, dificultando sua dispersão em água. Seu comportamento químico é sujeito as regras químicas do carbono, o que significa que ele pode ser funcionalizado covalentemente. Para anexar grupos funcionais como, por exemplo, grupos hidroxila e carboxila podem ser utilizados ácidos fortes e oxidantes químicos. Além disso, os NTC possuem uma área superficial extremamente grande em relação ao volume, devido ao fato de cada átomo de carbono presente na estrutura ser acessível ao interior e ao exterior no ambiente químico (TARLEY *et. al.*, 2009)

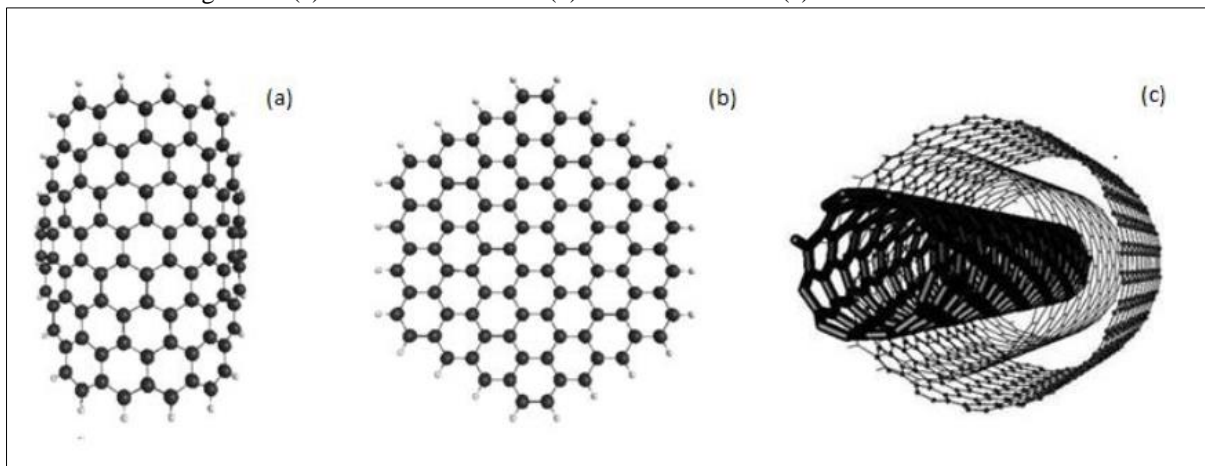
Figura 6 - Fórmula estrutural do grafeno



Fonte: Cheminski (2018)

Devido às propriedades citadas, especialmente à última, o GRA e NTC podem ser aplicados como adsorventes. Estudos já foram realizados e mostraram que os NTC podem ser utilizados para a remoção de diversos tipos de substâncias, tais como matéria orgânica (HYUNG *et al.*, 2008), herbicidas (PYRZYNSKA *et al.*, 2007), e metais pesados (TUZEN, 2008).

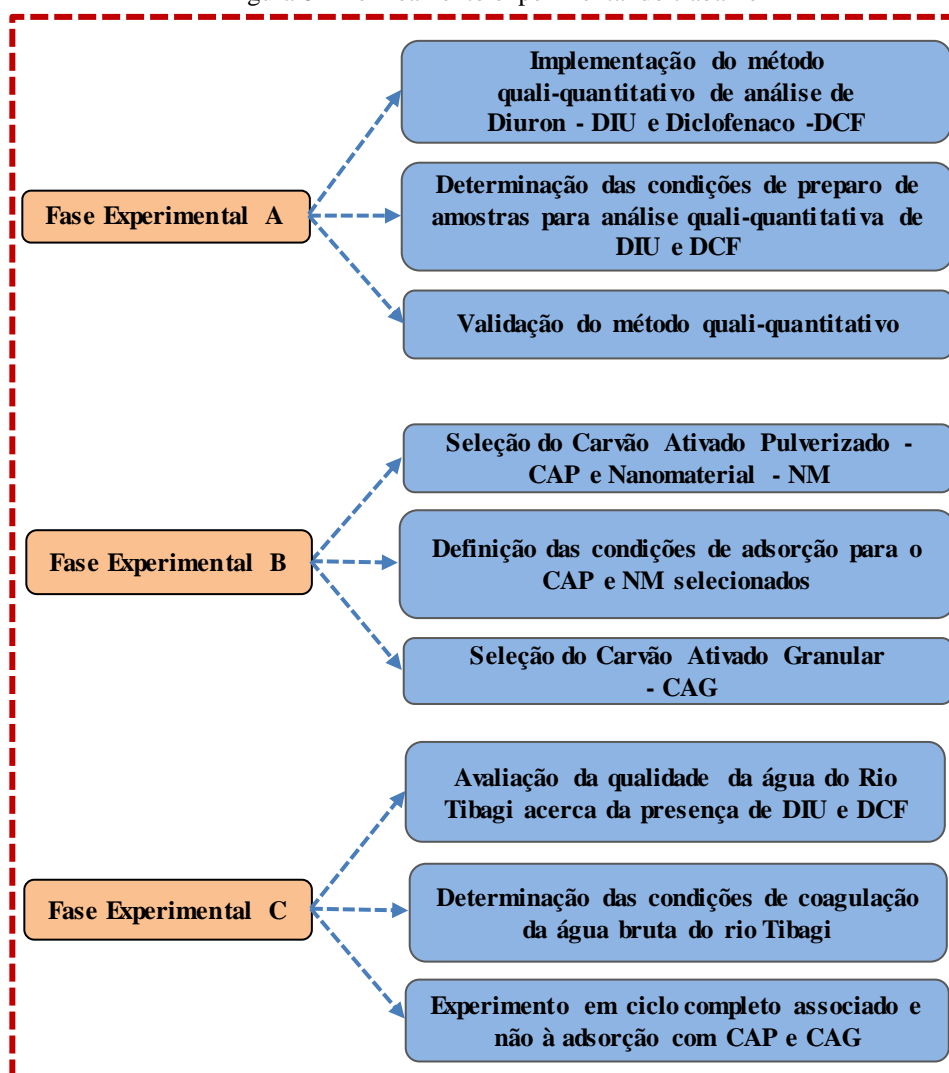
Figura 7 - (a) Estrutura do SWNT (b) estrutura do GRA (c) estrutura do MWNT

Fonte: Zaib et al., 2012 e adaptado do site <http://www.den.hokudai.ac.jp>

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a eficiência de remoção de Diuron - DIU e Diclofenaco - DCF pela técnica de tratamento de ciclo completo associada e não à adsorção com Carvão Ativado Pulverizado – CAP, Carvão Ativado Granular – CAG e Nanomateriais – NM em experimentos em escala de bancada, foi implementado o método para análise quali-quantitativa dos compostos de interesse (Fase Experimental A), caracterizados/selecionados os materiais adsorventes (Fase Experimental B) e realizados experimentos de tratabilidade no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR (Fase Experimental C) do Centro de Tecnologia e Urbanismo - CTU e no Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Água da Universidade Estadual de Londrina – UEL, conforme representado no delineamento experimental ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Delineamento experimental do trabalho



Para o desenvolvimento dos experimentos das Fases B e C foram utilizadas as Águas de Estudo – AEs relacionadas na Tabela 9.

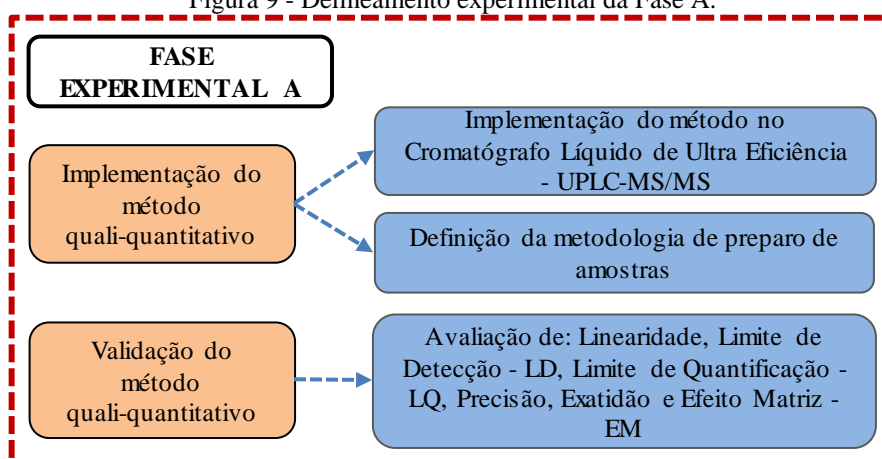
Tabela 9 - Características das águas de estudo e concentrações teóricas de PD e PC de DIU e DCF presentes nestas

Notação	Matriz de água de estudo	Experimento empregado	Concentração os compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Diuron		Diclofenaco	
			Padrão	Produto comercial	Padrão	Produto comercial
AE-1	Água ultrapura	B1	1000,0	-	50,0	-
AE-2			-	1000,0	-	50,0
AE-3	Água bruta do rio Tibagi	B2, C1, C2 e C3	1000,0	-	50,0	-
AE-4			-	1082,0	-	50,0
AE-5		B3	10000,0	-	500,0	-
AE-6			-	40000,0	-	1000,0

4.1 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DOS MICROCONTAMINANTES

Para realização da Fase A, primeiramente foi realizada a implementação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF, seguida da definição das condições de preparo de amostras e posteriormente, da validação do método, etapas requeridas para viabilizar a detecção e quantificação dos analitos de interesse em todas as fases da pesquisa. A Figura 9 apresenta o delineamento experimental da Fase A.

Figura 9 - Delineamento experimental da Fase A.



Fonte: Autor (2019)

4.1.1 Implementação do método quali-quantitativo de análise de DIU e DCF

Para detecção e quantificação de DIU e DCF, foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas - UPLC-MS/MS da marca Waters. Esta etapa foi realizada utilizando-se padrões de DIU (marca Pestanal, grau de pureza > 98 %, estado sólido, BCBS0837V) e DCF (marca Infa Group, grau de pureza \approx 100 %, estado sólido).

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18) com preenchimento de micra 1,7 μm e dimensões de 2,1 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento, à temperatura de 40 °C, vazão de fase móvel de 0,45 mL min^{-1} , tempo de corrida 10 minutos e volume de injeção de 10 μL . Para ionizar os compostos no detector de massas foi utilizada a ionização por *electrospray* no modo positivo, com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 10) compostas por: água com 0,1% de ácido fórmico (fase A); e metanol (grau LC-MS, J.T. Baker ou Honeywell) com 0,1% de ácido fórmico (grau HPLC, marca Fluka Analytical 50%) (fase B).

Tabela 10 - Gradiente de fase móvel para análise de DIU e DCF no UPLC-MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Fase A (%)	Fase B (%)
0,00	0,45	95,0	5,0
5,0	0,45	5,0	95,0
7,5	0,45	5,0	95,0
7,51	0,45	95,0	5,0
10,0	0,45	95,0	5,0

Fonte: Autor (2019)

O método de Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM foi implementado no software *Targetlynx*. Como gás de colisão foi empregado o argônio com pressão na célula de colisão de $3,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, voltagem do capilar de 3 kV, voltagem do cone extrator 65 V, temperatura de fonte de 150 °C, temperatura de gás de dessolvatação (Nitrogênio) de 400 °C e fluxo de 900 L h^{-1} , condições adaptadas de estudos disponíveis na literatura tais como, Application note 720002628EN AG (MORPHET, HANCOCK, 2008) WILLE, et al. (2010); e Tavazzi, et al. (2014)

A energia de colisão foi otimizada para cada um dos analitos em função da transição de quebra de massas com maior intensidade de sinal. Posteriormente, foram escolhidas para cada analito, 2 transições de massas, sendo uma para confirmação e outra para quantificação. Os parâmetros instrumentais empregados estão apresentados na

Tabela 11. A quantificação de cada composto foi realizada por meio da integração automática dos picos utilizando-se a ferramenta *Quanlynx* do *software Masslynx*.

Tabela 11 - Parâmetros empregados para DIU e DCF no MRM do UPLC-MS/MS

Composto	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Transição de quantificação (m z ⁻¹)	Transição de confirmação (m z ⁻¹)	Voltagem do cone (V)	Energia de colisão (eV)	Tempo de retenção (min)
DIU	233,00	72,10	46,30	34	14	3,26
DCF	296,05	214,09	250,04	24	36	4,09

Fonte: Autor (2019)

De modo a garantir que o método de análise de microcontaminantes em água conduza a resultados confiáveis, foi realizada sua validação de acordo com as diretrizes estabelecidas por Anvisa (2003). É importante ressaltar que a Fase experimental - A de implementação e validação do método de análise quali-quantitativa dos microcontaminantes de interesse, foi realizada em parceria com outros trabalhos do Grupo de pesquisa de Tratamento de Águas e Resíduos, na linha de pesquisa de Tratamento de águas para abastecimento, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

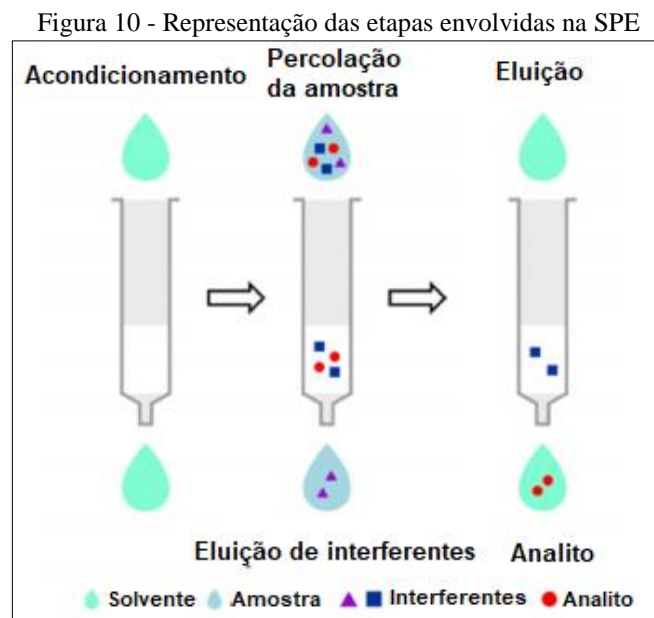
4.1.2 Preparo de amostras

O preparo de amostras foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Sodré et al. (2010), Montagner et al. (2014), Mello (2017) e Jurkevicz (2017). Primeiramente as alíquotas de amostras foram filtradas em membranas com porosidade de 1,2 e 0,45 µm de fibra de vidro e éster de celulose, respectivamente. Em seguida, foram submetidas a Extração em Fase Sólida – SPE (*Solid Phase Extraction*), em cartuchos compostos por seringas plásticas preenchidas com sílica C18 ODS (marca Fuji Silysia Chemical LTD).

Os cartuchos foram montados dispondo-se quatro membranas de 1,2 µm na parte inferior, 500 mg de sílica seguidas de mais 2 membranas de mesma porosidade na parte superior. Estes são acoplados a um sistema de vácuo para passagem da amostra pela sílica, operado com pressão de 100 a 300 mm Hg em bomba (modelo TE-058 da marca Tecnal), com vazão variando entre 8 e 10 mL min⁻¹.

Para extração das amostras, primeiramente os cartuchos foram acondicionados/ativados com 4 mL de metanol, seguidos de 4 mL de acetonitrila (ambos grau HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura. Após passagem do volume específico de amostra sob vácuo, os analitos retidos na sílica foram eluídos em 4 mL de metanol, seguidos

de 4 mL de acetonitrila (grau HPLC, marca J.T. Baker) para posterior secagem, conforme Figura 10.



Fonte: adaptado de Caldas et al. (2011)

Para definição das condições de secagem e resuspensão de amostras foi realizado um teste variando-se a forma de secagem (rotavapor e fluxo de nitrogênio gasoso), a temperatura do banho maria (25 e 40 °C) e a concentração de metanol (soluções com 10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura) para resuspensão dos analitos, conforme a Tabela 12.

Para tanto, 12 amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas com 500 ng L⁻¹ de padrões de DIU e de DCF. Após extração em SPE seis amostras foram secas em rotavapor (modelo 801, marca Fisatom), sendo três submetidas ao banho maria à temperatura de 25 °C e outras três à 40 °C. Após secagem, os analitos foram resuspensos em 1 mL de soluções com 10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura e portanto, concentradas 500 vezes. De forma similar, outras seis amostras foram secas com fluxo de nitrogênio e submetidas às mesmas variações. O teste visou verificar a possibilidade de degradação dos analitos em função da temperatura e a influência da concentração de solvente orgânico na solução de resuspensão dos analitos, de forma a aumentar a recuperação dos mesmos.

Todas as amostras foram preparadas de acordo com as condições de secagem e resuspensão definidas a partir deste teste, filtradas em membrana de PVDF com 0,22 µm de porosidade média e armazenadas em *vials* de 2 mL de capacidade volumétrica, com septo de camada dupla e tampa roscável em freezer a -20 °C, para posterior análise no UPLC-MS/MS.

Tabela 12 – Condições experimentais de secagem e resuspensão utilizadas no teste para preparação de amostras

Concentração de DIU e DCF (ng L ⁻¹)	Forma de secagem	Temperatura (°C)	Porcentagem de metanol para resuspensão (%)	Abreviação
500	Rotavapor - RV	25	10	RV 25 °C 10%
			50	RV 25 °C 50%
			100	RV 25 °C 100%
		40	10	RV 40 °C 10%
			50	RV 40 °C 50%
			100	RV 40 °C 100%
	Nitrogênio gasoso – N ₂	25	10	N ₂ 25 °C 10%
			50	N ₂ 25 °C 50%
			100	N ₂ 25 °C 100%
		40	10	N ₂ 40 °C 10%
			50	N ₂ 40 °C 50%
		100	N ₂ 40 °C 100%	

Fonte: Autor (2019)

4.1.3 Validação do método quali-quantitativo para análise de DIU e DCF

A validação do método quali-quantitativo foi realizada de acordo com Anvisa (2003) e INMETRO (2011), em relação aos seguintes parâmetros: linearidade, Limite de Detecção – LD, Limite de Quantificação – LQ, precisão, exatidão, Efeito Matriz – EM especificidade e seletividade.

4.1.3.1 Linearidade

Para avaliação da linearidade foram elaboradas duas curvas analíticas de calibração contendo DIU e DCF com concentrações variando de 0,15625 µg L⁻¹ a 200 µg L⁻¹. Para isso, massas secas dos padrões foram pesadas (MS204S/A04, marca Mettler Toledo) e dissolvidas em metanol (grau HPLC, da marca J.T. Baker), constituindo uma solução estoque com concentração de 500 mg L⁻¹ que foi diluída em metanol resultando nos 11 níveis de concentração a seguir:

- Concentrações: 0,16; 0,31; 0,63; 1,25; 2,50; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 µg L⁻¹.

Os pontos das curvas foram analisados em triplicata no UPLC-MS/MS para determinação da relação sinal medido (área dos picos) e concentração do ponto da curva. Além destas, em geral, a cada 10 leituras, foram analisadas em triplicata amostras consideradas como “branco”, que continham apenas metanol, com intuito de controlar e eliminar possíveis residuais de amostras retidas na coluna do UPLC-MS/MS ou mesmo nos

solventes utilizados. Deste modo, de acordo com determinações contidas no INMETRO (2011), a equação da reta que expressa essa relação foi elaborada tomando como base:

$$y = ax + b \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

y = resposta medida (área do pico);

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

a = inclinação da curva;

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

Com base na Equação 1 foi elaborada a curva de respostas das áreas, e a partir dela determinado o coeficiente de determinação - R^2 que expressa qual a relação que a variabilidade entre as variáveis sinal medido e concentração do analito estão relacionadas, como mostra a Equação 2:

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

Em que:

R^2 = coeficiente de determinação;

SQ_{res} = soma dos quadrados dos resíduos;

SQ_{tot} = soma total dos quadrados;

A partir dos valores do coeficiente de determinação, calculou-se o coeficiente de correlação linear - r, pela Equação 3, utilizado para indicar o quanto a reta está adequada ao modelo matemático gerado pela Equação 1. Neste trabalho foram considerados satisfatórios valores de r maiores que 0,99; de acordo com as recomendações de ANVISA (2003).

$$r = \sqrt{R^2} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

r = coeficiente de correlação;

4.1.3.2 Limites de Detecção – LD e Quantificação – LQ

A determinação do LD e LQ foi realizada com uso das mesmas curvas empregadas no cálculo de linearidade. O LD foi determinado para que se conheça qual a menor concentração dos analitos DIU e DCF o método cromatográfico é capaz de detectar, sem necessariamente quantificar. Para tal, foram utilizadas as recomendações contidas em ANVISA (2003), que determina que o LD deve ser calculado de acordo com a Equação 4:

$$LD = \frac{DP_a \cdot 3}{IC} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

LD = limite de detecção;

DP_a = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das curvas;

Já o LQ diz respeito às menores concentrações de DIU e DCF que o método pode quantificar e foi determinado tomando como base a Equação 5 indicada por ANVISA (2003).

$$LQ = \frac{DP_a \cdot 10}{IC} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

LQ = limite de quantificação (µg L⁻¹);

DP_a = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das curvas;

4.1.3.3 Precisão e exatidão

A precisão para métodos analíticos de determinação de compostos segundo Anvisa (2003) é considerada a capacidade do método de produzir resultados aproximados em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta pode ser determinada por precisão intra-corrída e inter-corrída, que representam a repetibilidade e precisão intermediária, respectivamente (MELLO, 2017).

De acordo com ANVISA (2003), a repetibilidade (precisão intra-corrída) deve ser avaliada por no mínimo 9 determinações, sendo três concentrações, baixa, média e alta em triplicata, estas devem ser analisadas em um curto período de tempo, com a mesma instrumentação e analista.

Para tal, amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas em triplicata com Padrão – PD e Produto Comercial – PC de DIU (produto Herburon, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de 500 g L⁻¹, lote 074-15-10200) e DCF (Laboratório EMS, comprimidos de 50 mg L⁻¹, lote L966808) a partir de uma solução estoque de 500 mg L⁻¹ em metanol, de modo a se obter amostras com 200, 500 e 1000 ng L⁻¹. Assim, 500 mL de água ultrapura (branco) e de amostras foram preparadas de acordo com item 4.1.2 para posterior análise do UPLC-MS/MS. Além disso, verificou-se a repetibilidade por meio das curvas analíticas empregadas no item 4.1.3.1.

A porcentagem de recuperação foi determinada de acordo com a Equação 6 recomendada por ANVISA (2003).

$$REC (\%) = \frac{C_{\bar{x}}}{C_t} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

REC = porcentagem de recuperação;

$C_{\bar{x}}$ = concentração média experimental;

C_t = concentração teórica;

ANVISA (2003) indica que a precisão intermediária (precisão inter-corridas), consiste na verificação da concordância entre os resultados gerados pelo método na mesma instrumentação em dois dias distintos, com analistas diferentes. Nesse trabalho, as curvas analíticas foram preparadas por dois analistas diferentes, visto que o UPLC-MS/MS possui injetor automático, e a variação de analista não acarretaria na variação dos dados.

4.1.3.4 Efeito Matriz – EM

O EM foi avaliado comparando a curva de calibração padrão (item 4.1.3.1) com curvas preparadas com amostras de matrizes de água tratada desclorada (solução de 0,22 N de tiosulfato de sódio) e água bruta do Rio Tibagi, de modo a verificar a influência dos componentes da matriz na detecção e quantificação dos analitos.

Para isso, volumes de 500 mL das duas matrizes foram fortificadas com padrões de DIU e de DCF nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 µg L⁻¹. As amostras foram preparadas de acordo com item 4.1.2 para posterior análise do UPLC-MS/MS. Todas as curvas de calibração foram analisadas em triplicata, as respostas médias dos picos foram dispostas em gráficos de dispersão conforme Equação 1. O cálculo do EM foi realizado a

partir da comparação dos valores de coeficientes angulares das curvas nas matrizes de água tratada desclorada e água superficial com a curva composta somente por solvente (curva de calibração elaborada no item 4.1.3.1), de forma a verificar o aumento ou supressão dos valores das áreas respostas obtidas de cada respectiva curva, conforme Equação 7.

$$EM (\%) = \left(\frac{IC_{CM} \times 100}{IC_{CS}} \right) - 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

EM = efeito matriz (%);

IC_{CM} = Inclinação média das curvas com matrizes diversas;

IC_{CS} = Inclinação média da curva com solvente;

4.1.3.5 Especificidade/Seletividade

Especificidade/Seletividade representa a capacidade do método de medir um composto na presença de outros componentes como impurezas, subprodutos da degradação e outros componentes da matriz que possam vir a interferir na eficiência do método (ANVISA, 2003).

Segundo Anvisa (2003), métodos cromatográficos que utilizam espectrometria de massas, nos quais as transições/quebras de moléculas utilizadas para confirmação e quantificação do analito, atestam por si só a seletividade do método.

Fundamentado nisso, para verificar a especificidade/seletividade do método foram comparados cromatogramas de amostras fortificadas com padrões de DIU e DCF com cromatogramas de pontos considerados “brancos”, contendo apenas metanol, visando verificar se havia sinais de ruídos na região do tempo de retenção dos compostos de interesse, bem como analisar possíveis variações no tempo de retenção.

4.2 FASE B – SELEÇÃO DOS ADSORVEDORES PULVERIZADOS E GRANULARES E DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

Fukumoto e Kuroda (2019) apresentaram uma amostragem de CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional seguidos de sua caracterização quanto a origem, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas como Número de Iodo – NI, Índice de Fenol – IF, ambos de acordo com as diretrizes da NBR 1184/1991 e o

Índice de Azul de Metileno – IAM de acordo com a *Japanese Industrial Standard JIS 1474/2014*.

Além destes para realização deste trabalho foram amostrados mais dois CAPs (CAP 15 e 16) e dois CAGs (CAG 8 e 9), totalizando 16 CAPs e 9 CAGs, conforme dados da Tabela 13 e Tabela 15, respectivamente. A determinação dos NI e IAM dos CAPs 15; 16 e dos CAGs 8; 9 foi realizada pela empresa AlphaCarbo Industrial Ltda, por meio da parceria estabelecida.

A NBR 11834/1991 estipula limites mínimos de NI (600 mg g^{-1}) e IF ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) que carvões ativados, tanto pulverizados quanto granulares, devem possuir para serem aplicados no tratamento de água de abastecimento. Desta forma, os CAPs 12 e 13 não se mostraram adequados para aplicação no tratamento de água para abastecimento público.

Tabela 13 - Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	IF (g L^{-1})	NI (mg g^{-1})	IAM (mg g^{-1})
CAP1	Vegetal	Física	Babaçu	2,1	853	75
CAP2	Vegetal	Física	Babaçu	-	934	88
CAP3	Vegetal	Física	Pinus	2,3	629	42
CAP4	Vegetal	Física	Pinus	-	862	108
CAP5	Vegetal	Física	Pinus	2,1	942	134
CAP6*	Mineral	Química	Mineral betuminoso	-	966	142
CAP7*	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,1	1130	203
CAP8*	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,2	1098	199
CAP9	Vegetal	Física	Madeira	-	1019	171
CAP10	Vegetal	Física	Madeira	-	765	116
CAP11	Vegetal	Física	Madeira	-	621	98
CAP12	Animal	Física	Osso	-	4	16
CAP13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
CAP14	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133
CAP15	Vegetal	Física	Babaçu	2,0	695	57
CAP16	Vegetal	Física	Babaçu	1,9	780	112

*CAPs importados

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2019)

De acordo com a Tabela 13, dos CAPs nacionais, 12 são de origem vegetal, tendo como matéria prima o babaçu, pinus, madeira e coco e um de origem animal proveniente do osso, já os três CAPs importados são de origem mineral.

Quanto aos Nanomateriais – NM, quatro amostras de Nanotubo de Carbono - NTC e um Grafeno – GRA foram adquiridos da empresa CT NANO, vinculada à Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG (NTC1, NTC1 funcionalizado - NTC1-F, NTC2, NTC2 funcionalizado – NTC2-F e GRA). Outros três NTCs (NTC3, NTC3 com tratamento

térmico – NTC3-T e NTC3 com tratamento oxidativo – NTC3-O) foram concedidos por parceria estabelecida com o Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus de Londrina. As características gerais e respectivos índices dos nanomateriais utilizados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Características dos nanomateriais empregados.

Índice	Material	Tipo de tratamento	Nº. de camadas	Diâmetro de poros (nm)	Distribuição de comprimento(µm)
GRA	grafeno	-		1 a 10	-
NTC1	nanotubo de carbono	-	<i>few-wall</i>	3 a 9	100 a 200
NTC1-F	nanotubo de carbono	funcionalizado			1 a 15
NTC2	nanotubo de carbono	-	<i>multiwall</i>	8 a 45	1 a 30
NTC2-F	nanotubo de carbono	funcionalizado			0,5 a 15
NTC3	nanotubo de carbono	-			10 a 30
NTC3-T	nanotubo de carbono	térmico	<i>multiwall</i>	20 a 40	-
NTC3-O	nanotubo de carbono	oxidado HNO ₃ e H ₂ O ₂			-

Fonte: Autor (2019)

De acordo com a Tabela 15, os CAGs amostrados nacionais foram de origem vegetal e animal, oriundos do babaçu, endocarpo do coco e osso, todos com ativação física e somente o CAG7* (importado), teve origem mineral com ativação química. Quanto aos requisitos impostos pela NBR 11834/1991, o CAG3 não atende ao valor mínimo de NI para aplicação no tratamento de águas para abastecimento.

Com base na amostragem de carvões utilizada por Fukumoto e Kuroda (2016), foram selecionados para utilização nesse trabalho os melhores CAPs e CAGs de cada matéria-prima em função de seus respectivos NI, que está relacionado à microporosidade do carvão ativado, visto que requer poros com abertura inferior a 1 nm, e IAM, relacionado à mesoporosidade, pois requer poros com abertura próxima a 2 nm (WARHURST et al.,1997 e EL-HENDAWY et al., 2001), além dos novos carvões amostrados, resultando em 8 CAPs (2, 5, 8*, 9, 12, 14, 15 e 16) e 5 CAGs (3, 5, 7*, 8 e 9).

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

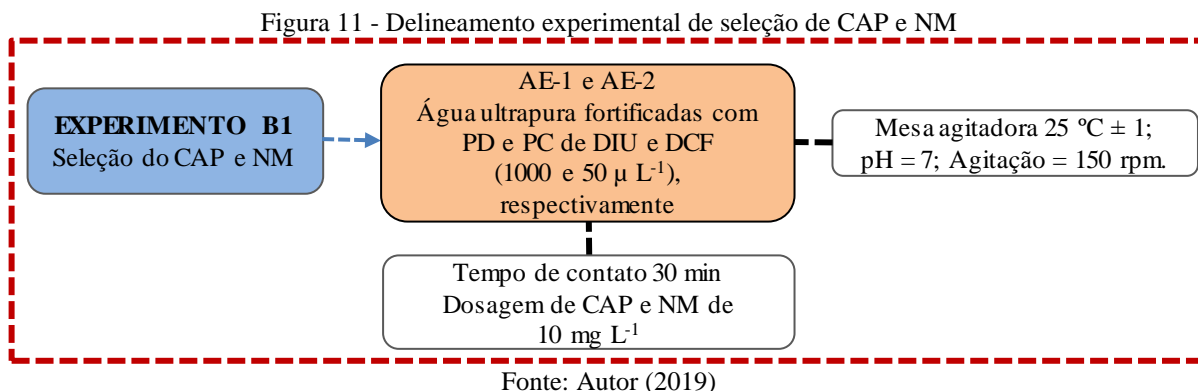
Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
CAG1	Vegetal	Física	Endocarpo coco	936	54
CAG2	Vegetal	Física	Endocarpo coco	910	79
CAG3	Animal	Física	Osso	21	11
CAG4	Vegetal	Física	Endocarpo coco	850	-
CAG5	Vegetal	Física	Endocarpo coco	976	190
CAG6	Vegetal	Física	Endocarpo coco	845	81
CAG7*	Mineral	Química	Carvão Mineral	1117,44	199
CAG8	Vegetal	Física	Babaçu	705	59
CAG9	Vegetal	Física	Babaçu	683	51

(*)CAG importado

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2019)

4.2.1 Experimento B1 - Seleção dos CAPs e NM

O delineamento experimental empregado na seleção dos adsorvedores pulverizados (CAP e NM) é apresentado na Figura 11.



Para realização do experimento B1 de seleção dos CAPs e NM foram utilizadas duas águas de estudo AE-1 e AE-2 preparadas com água ultrapura fortificadas com PD e PC, respectivamente, dos microcontaminantes DIU e DCF, de forma a resultar em concentrações da ordem de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF. Ambas concentrações foram adotadas de modo a simular uma situação de contaminação extrema da água bruta do manancial, numa proporção de 10 vezes o valor máximo estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) para DIU.

Foi adotada a dosagem de 10 mg L^{-1} para os CAPs e NMs visto que, segundo a literatura (JURKEVICZ, 2017) e testes preliminares, dosagens superiores a esta poderiam levar à adsorção completa dos contaminantes impossibilitando a seleção do CAP.

Para realização do experimento foram preparadas suspensões de 16 tipos de adsorvedores sendo:

- CAPs: CAP2, CAP5, CAP8*, CAP9, CAP12, CAP14, CAP15 e CAP16;
- NMs: GRA; NTC1, NTC1-F, NTC2, NTC2-F, NTC3, NTC3-T e NTC3-O.

As suspensões foram preparadas a partir da adição das massas destes, previamente secas em estufa a $103 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, em tampão fostato de Sorensen ($\text{pH} = 7,0$), que foi preparado de acordo com Morita e Assumpção (2009), com a finalidade de evitar alterações nos valores de pH que pudessem influenciar na eficiência do processo de adsorção.

O experimento de seleção foi realizado em escala de bancada, em frascos âmbar com

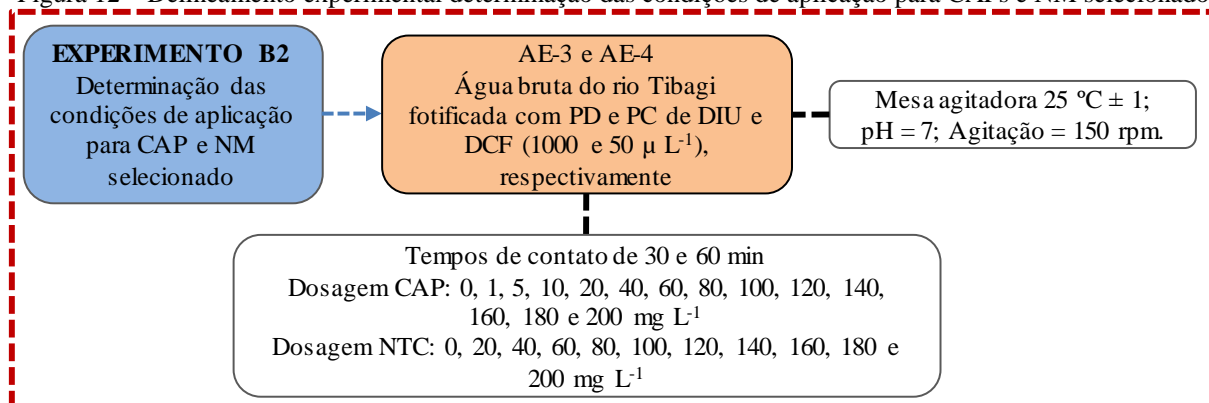
volume reacional de 20 mL, sob agitação constante de 150 rpm, com temperatura de 25 ± 1 °C, em mesa agitadora (modelo NT 214, marca Nova Técnica). O tempo de duração do experimento foi de 30 minutos, visando simular a aplicação do adsorvente nas ETAs, logo após o processo de coagulação. Alíquotas de 1 mL das amostras foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade média e armazenadas em *vials* de 2 mL em freezer a -20 °C, para posterior análise no UPLC–MS/MS e obtenção das concentrações residuais de DIU e DCF.

Desta forma, em função da eficiência de adsorção, foram selecionados dois CAPs (um de origem nacional e outro importado) e um NM. A seleção de CAPs de origem nacional e importado deve-se às dificuldades associadas ao emprego de produto importado em aplicações práticas reais, especialmente em relação ao custo e ao processo de importação, além de possibilitar o fornecimento de subsídios técnicos para os produtores nacionais de carvões ativados após análise comparativa de desempenho entre os produtos.

4.2.2 Experimento B2 - Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados.

A Figura 12 apresenta o fluxograma experimental de determinação das condições de aplicação para CAPs e NM selecionado.

Figura 12 – Delineamento experimental determinação das condições de aplicação para CAPs e NM selecionado



Fonte: Autor (2019)

No Experimento B2 foram determinadas as condições de aplicação dos adsorvedores pulverizados selecionados quanto a dosagem e o tempo de contato, visando a produção de água tratada com qualidade compatível aos requisitos estabelecidos pelas legislações vigentes.

Para isso foram preparadas duas águas de estudo AE-3 e AE-4 compostas por água

bruta do rio Tibagi, fortificadas com PD e PC respectivamente, que resultaram em concentrações da ordem de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF.

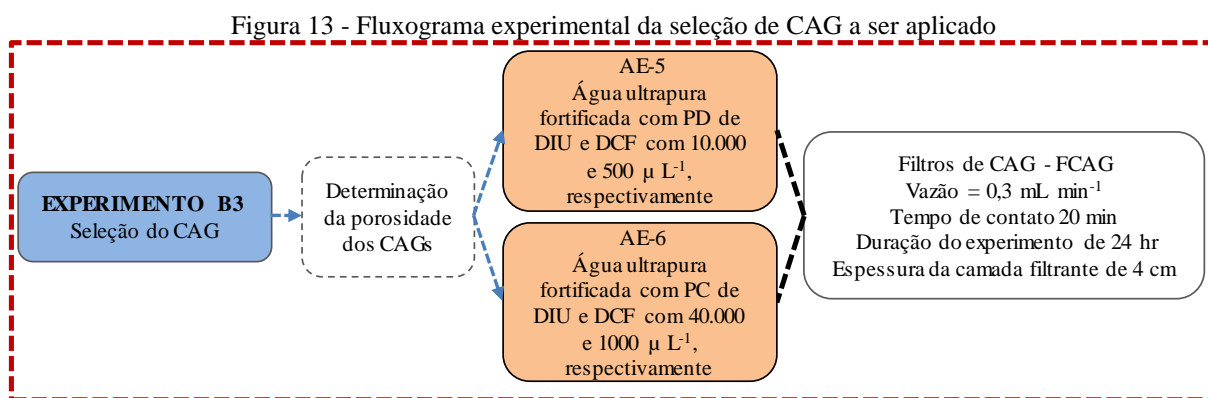
O experimento foi realizado em frascos de vidro âmbar de 60 mL, com volume reacional 20 mL, usando dosagens de CAPs de 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg L^{-1} e NMs de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg L^{-1} , para os tempos de contato de 30 e 60 min, simulando dois pontos de aplicação dos materiais: na captação de água, resultando em tempo de contato de 60 min e após o processo de coagulação nas ETAs, resultando em tempo de contato de 30 min. As condições experimentais de temperatura, pH e agitação foram as mesmas empregadas no Experimento B1.

Para cada um dos tempos de contato alíquotas de 1 mL das amostras foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade média e armazenadas em *vials* de 2 mL em freezer a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, para posterior análise no UPLC–MS/MS e obtenção das concentrações residuais de DIU e DCF.

4.2.3 Experimento B3 - Seleção do CAG

Para o cálculo da espessura de cada um dos CAGs a serem utilizados no filtro a fim de resultar em tempo de contato de 20 minutos, houve necessidade de preliminarmente, determinar a porosidade dos mesmos.

O fluxograma do delineamento experimental empregado para seleção do CAG a ser aplicado está apresentado na Figura 13.



Fonte: Autor (2019)

4.2.3.1 Determinação da porosidade dos CAGs

Para cálculo do tempo de contato dos filtros de CAG foi necessária a determinação da porosidade dos CAGs. Primeiramente foi determinada a massa específica dos sólidos (γ_s) dos CAGs de acordo com as diretrizes da NBR 6508 de 2014. Para tanto, os CAGs foram secos em estufa a 103 ± 2 °C durante 24 horas e a determinação foi realizada utilizando-se picnômetros de 500 mL.

Posteriormente foi determinada a massa específica aparente seca (γ_d) dos CAGs, dado a partir da relação entre a massa de material totalmente seca, com um volume conhecido, para isso foram utilizados balões volumétricos de 25 mL. Com base nesses dados pôde-se determinar o índice de vazios de cada um dos CAGs por meio da Equação 7.

$$e = \frac{\gamma_s}{\gamma_d} - 1 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

e = índice de vazios;

γ_s = massa específica dos sólidos;

γ_d = massa específica seco aparente.

E por fim com o índice de vazios determinou-se indiretamente a porosidade do material por meio da Equação 8.

$$n = \frac{e}{1 + e} (\%) \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

n = porosidade do material em porcentagem;

e = índice de vazios;

4.2.3.2 Seleção do CAG

Para seleção do CAG, foi realizado o Experimento B3 com filtração/adsorção em escala de bancada. Primeiramente os CAGs foram secos em estufa a 103 °C durante 24 horas e em seguida foram imersos em água ultrapura mantidos sob agitação constante durante 24 horas em mesa agitadora a 150 rpm, com temperatura de 25 °C para saturação dos poros de adsorção.

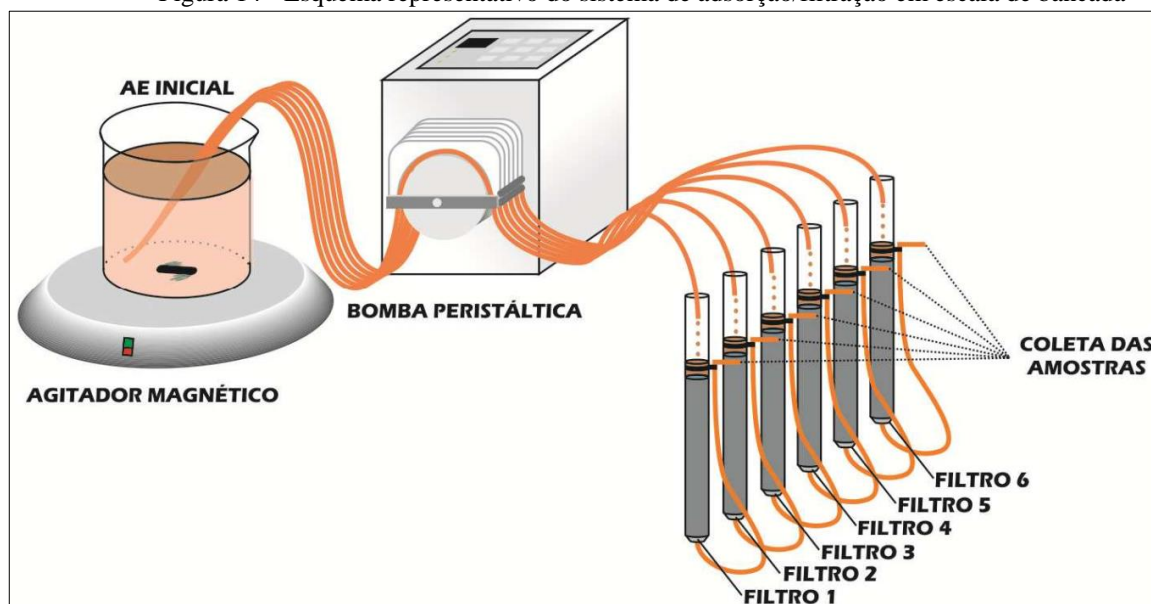
A seleção de CAG foi realizada em duas etapas, sendo a primeira com AE-5 contendo PD de DIU e DCF, fortificada com concentração 10 vezes maior que a adotada no Experimento B1 (10 e 0,5 mg L⁻¹ de DIU e DCF, respectivamente), visto que trabalhos anteriores, como Mello (2017) e Jurkevicz (2017), relataram dificuldades na seleção do CAG devido aos baixos residuais das amostras após filtração.

No entanto, mesmo fortificando a AE-5 com concentração 10 vezes maior que a adotada no Experimento B1, as concentrações residuais de microcontaminantes após a filtração em CAG resultaram inferiores ao LQbdo método. Assim, optou-se por utilizar a AE-6 com concentrações majoradas dos compostos de modo a se obter concentrações da ordem de 40 e 1 mg L⁻¹ de PC de DIU e DCF (40 vezes maior que a adotada no Experimento B1), respectivamente.

Para realização do experimento foi montado um sistema de filtração/adsorção (conforme esquema representativo apresentado na Figura 14) composto por:

- Dois béqueres com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento das AE-5 e AE-6, disposto sobre um agitador magnético visando manter sob mistura constante o afluente durante o ensaio;
- Uma bomba peristáltica (Miniplus Evolution, marca Gilson) com cabeçote móvel para alimentação simultânea, contínua e independente dos 5 filtros, por meio de mangueiras com diâmetro interno de 1,14 mm;
- Filtros de Carvão Ativado Granular – FCAGs com corpo em acrílico transparente de 19 mm de diâmetro interno, 40 cm de altura, com areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de variável de CAG devidamente compactados para os cinco filtros que receberam a AE-5 e a AE-6.

Figura 14 - Esquema representativo do sistema de adsorção/filtração em escala de bancada



Fonte: Adaptado de Kawahigashi (2012)

A bomba peristáltica foi configurada para produzir uma vazão simultânea de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ resultando em um tempo de contato de 20 minutos em cada um dos FCAGs, com escoamento contínuo durante 24 horas. Para seleção do CAG em ambas as águas de estudo foram realizadas coletas de alíquotas de aproximadamente 500 mL a cada 24 horas, formando assim uma amostra composta representativa de 1 L, para cada FCAG, estas foram extraídas, concentradas, secas, resuspensas de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.2 e analisadas no UPLC-MS/MS.

4.3 FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG

Para realização dos Experimentos C1, C2 e C3 foi realizada uma única coleta de 500 L de água bruta na captação de água bruta da ETA Tibagi, na cidade de Londrina-PR em novembro de 2018. A água foi armazenada em reservatório de polietileno no LABTAR a 25°C para a realização dos experimentos de tratabilidade.

4.3.1 Caracterização da água bruta do rio Tibagi

Para caracterização da água bruta, bem como avaliação da eficiência pelas técnicas de tratamento empregadas nos Experimentos foram utilizados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na

Tabela 16.

Para caracterização da água bruta em relação à presença de DIU e DCF, uma alíquota de 500 mL foi extraída e concentrada 500 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrito no item 4.1.2 e posteriormente analisada no UPLC–MS/MS.

Tabela 16 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade

Parâmetro	Unidade	Técnica	Referência	Equipamento
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	Titulação	2320 B	----
Cor Aparente	uH	Espectrofotometria	2120 C	Espectrofotômetro MN
Cor Verdadeira	uH	Espectrofotometria com filtração em membrana 0,45µm	2120 C	Espectrofotômetro MN
pH	----	Potenciométrico	4500-H ⁺	pHmetro: Digimed DM 2P
Temperatura	°C	Termômetro de Hg	----	pHmetro: Digimed DM 2P
Turbidez	uT	Nefelométrico	2130 B	Turbidímetro: Hach 2100 Q
Diuron	----	Cromatografia líquida de ultra eficiência	----	Cromatógrafo ACQUITY UPLC-MS/MS, Water
Diclofenaco	----			

Fonte: Adaptado de APHA (2012)

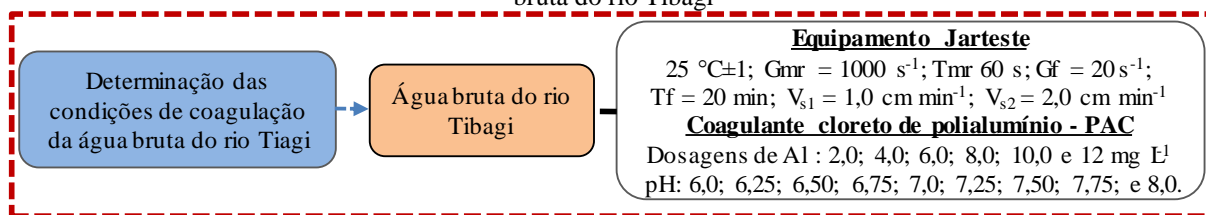
4.3.2 Avaliação da presença de DIU e DCF na água do rio Tibagi

Para avaliação da qualidade da água bruta do rio Tibagi em relação à presença de DIU e DCF, foram realizadas três coletas de amostras na captação de água bruta da ETA Tibagi nos meses de maio, agosto e novembro de 2018, correspondendo às Coletas I, II e III, respectivamente. A coleta e preservação de amostras foram realizadas de acordo com os requisitos descritos no método 1060 (APHA, 2012), enquanto o preparo de amostras seguiu a metodologia empregados no item 4.1.2. Uma alíquota de 500 mL das amostras coletadas foi extraída e concentrada 500 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.2 e posteriormente analisada no UPLC–MS/MS.

4.3.3 Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi

A Figura 15 apresenta o fluxograma do delineamento empregado para determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi.

Figura 15 - Fluxograma do delineamento empregado para determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi



Fonte: Autor (2019)

Para determinação das condições de coagulação foram realizados experimentos em escala de bancada com equipamento Jarteste (modelo 218-6LDBE, marca Nova Ética.), simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. O equipamento é composto por 6 jarros de acrílico transparentes com volume de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação, com velocidade de até 600 rpm \pm 2 %, que confere um gradiente de até 1.200 s⁻¹, possuindo também dispositivo de aplicação de produtos químicos e capacidade de coleta simultânea de água dos 6 jarros. Foram adotados os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 17 adaptados dos trabalhos de Francisco (2016), Mello (2017) e Jurkevicz (2017).

Para elaboração do diagrama de coagulação, foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio: massa específica de 1,03 kg L⁻¹, solução com 4000 mg L⁻¹ como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico: com concentração de 36,5 %, massa específica de 1,19 kg L⁻¹, solução com 5000 mg L⁻¹ como acidificante;
- Solução comercial de hidróxi-cloreto de polialumínio líquido: com 10,5% (m/m) de Al₂O₃, massa específica de 1,26 kg L⁻¹, solução com 2000 mg L⁻¹ como coagulante.

Tabela 17 - Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarteste

Parâmetro	Valor adotado
Tempo de mistura rápida – T _{mr}	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida – G _{mr}	1000 s ⁻¹ (500 rpm)
Tempo de floculação - T _f	20 min
Gradiente de velocidade média de floculação - G _f	20 s ⁻¹ (32 rpm)
Velocidade de sedimentação 1 – V _{s1}	2,0 cm min ⁻¹ (3,5 min)
Velocidade de sedimentação 2 – V _{s2}	1,0 cm min ⁻¹ (7 min)

Fonte: Autor (2019)

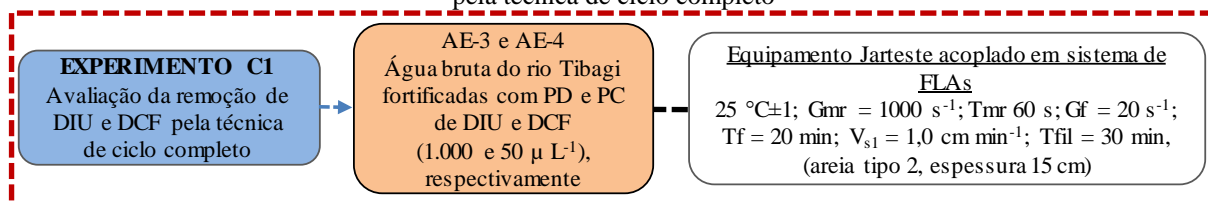
Foram testadas as dosagens de alumínio 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12 mg L⁻¹ para valores de pH de 6,0; 6,25; 6,50; 6,75; 7,0; 7,25; 7,50; 7,75; e 8,0. Alíquotas dos sobrenadante foram coletadas para as velocidades de sedimentação de 2,0 e 1,0 cm min⁻¹, correspondentes aos tempos de sedimentação de 3,5 e 7 minutos, respectivamente, a fim de se avaliar a

remoção de cor aparente e turbidez de acordo com a metodologia do item 4.3.1. Em seguida a condição de coagulação selecionada foi reproduzida nos experimentos de tratabilidade pela técnica de ciclo completo em escala de bancada.

4.3.4 Experimento C1 - Avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo

A Figura 16 apresenta o fluxograma de delineamento empregado no Experimento C1 de avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo.

Figura 16 - Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C1 de avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo



Fonte: Autor (2019)

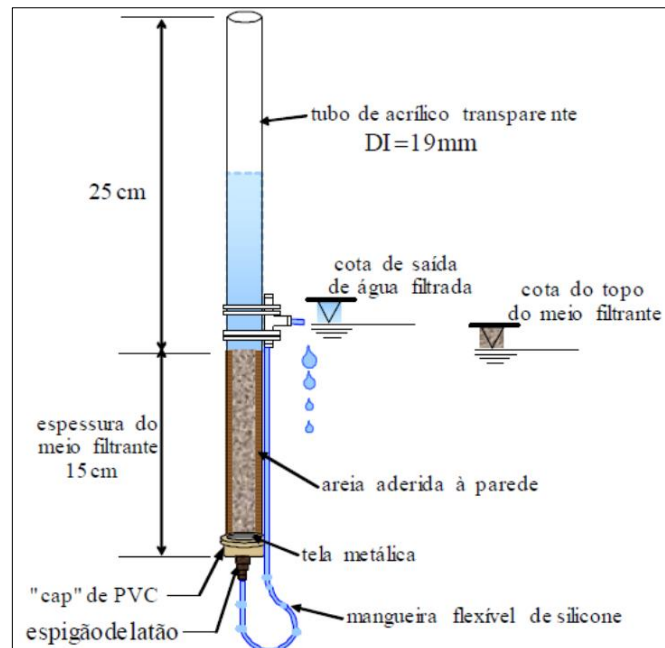
Após a determinação da melhor condição de coagulação, a mesma foi reproduzida no experimento de tratabilidade pela técnica de ciclo completo, com as AE-3 e AE-4, empregadas no Experimento B2.

Primeiramente foram realizados ensaios preliminares em Jarteste para verificar a necessidade de ajustes às condições de coagulação determinadas no Experimento C1, para aplicação nas águas de estudo.

Após isso, os experimentos de tratabilidade foram realizados em escala de bancada simulando as etapas de Coagulação, Floculação, Sedimentação - CFS e Filtração em areia, conforme apresenta a Figura 18. O sistema de Filtros de Laboratório de Areia – FLAs foi constituído por filtros (Figura 17), com corpo de acrílico transparente de 19 mm de diâmetro interno, 40 cm de altura com areia aderida na parte interna visando evitar a formação de correntes preferenciais de escoamento durante a filtração.

A camada de areia possuía 15 cm de espessura e foi devidamente compactada, a saída de coleta de água filtrada foi posicionada 1 cm acima do topo da camada filtrante de areia. A areia empregada foi a areia de tipo 2 que apresenta faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo dos grãos – D_{10} de 0,62 mm.

Figura 17 - Esquema do Filtro de Laboratório em Areia - FLA



Fonte: Kuroda (2006)

O sistema de filtração foi acoplado ao equipamento Jarteste, com taxa de filtração em areia da ordem de $60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, sendo controlada manualmente e, com tempo de filtração de 30 minutos. As amostras foram coletadas após a etapa de filtração para avaliação da eficiência do tratamento e foram caracterizadas de acordo com os parâmetros e métodos descritos na Tabela 16.

Figura 18 - Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs



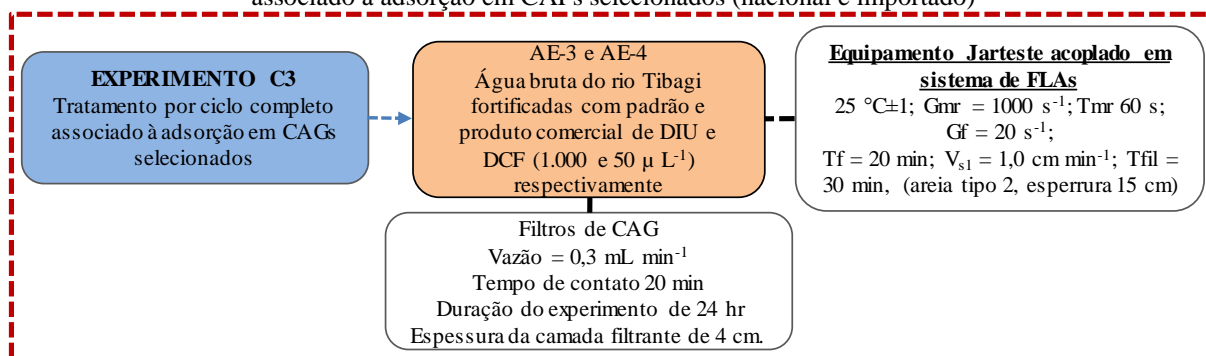
Fonte: Autor (2019)

Os parâmetros de desempenho operacionais utilizados no Experimento C1 foram os mesmos do item 4.3.2. Para caracterização em relação a presença de DIU e DCF, uma alíquota de 500 mL da água bruta coletada foi extraída e concentrada 250 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.2 e posteriormente analisada no UPLC-MS/MS.

4.3.5 Experimento C2 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados

A Figura 19 apresenta o fluxograma de delineamento empregado no Experimento C2 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado).

Figura 19 - Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C2 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado)



Para comparar a eficiência entre os CAPs (nacional e importado) na remoção de DIU e DCF, foram realizados experimentos em Jarteste com as mesmas condições experimentais do item 4.3.3, com as águas de estudo AE-3 e AE-4. Para isso, foram testados os tempos de contato de 30 e 60 minutos:

- Tempo de contato de 30 minutos: simulação da adição de CAP logo após a etapa de coagulação, ou seja, a suspensão de CAP foi adicionada aos jarros 1 minuto após o início da coagulação, simultaneamente ao início da mistura lenta no Jarteste.
- Tempo de contato de 60 minutos: simulação da adição de CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com os contaminantes presente na água até a etapa de filtração. Para tanto, a suspensão dos CAP foi adicionada aos jarros e mantida sob agitação com gradiente de 20 s^{-1} (32 rpm) por 30 minutos, simulando o tempo de contato entre a captação e a chegada na ETA. Em seguida, fez-se o ajuste

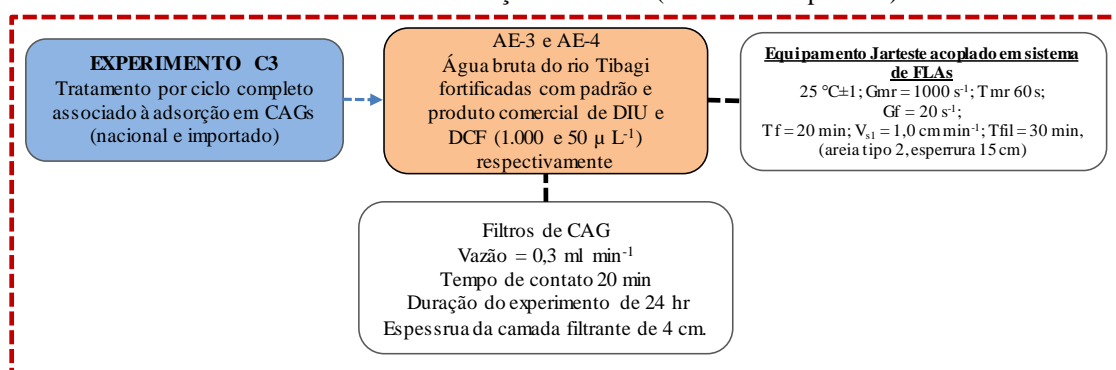
de pH para garantir o pH de coagulação antes do início do tratamento por ciclo completo, totalizando tempo adicional da ordem de 30 minutos, corresponde as etapas de coagulação, floculação e sedimentação.

Os parâmetros de desempenho operacionais utilizados no Experimento C3 foram os mesmos do item 4.3.2. Para caracterização em relação a presença de DIU e DCF, uma alíquota de 500 mL da água tratada por ciclo completo e adsorção em CAPs, para cada uma das condições testadas, foi extraída e concentrada 250 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.2 e posteriormente analisada no UPLC–MS/MS.

4.3.6 Experimento C3 - Tratamento por Ciclo completo associado à adsorção em CAGs

A Figura 20 apresenta o fluxograma de delineamento empregado no Experimento C3 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs (nacional e importado).

Figura 20 - Fluxograma de delineamento empregado no Experimento C3 de tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs (nacional e importado)



Fonte: Autor (2019)

Após o tratamento por ciclo completo (Experimento C1), o efluente foi coletado e armazenado para ser posteriormente submetido ao pós-tratamento por filtração/adsorção com os CAGs (nacional e importado) selecionados no Experimento B3.

Alíquotas do efluente do ciclo completo foram armazenadas em galão com capacidade volumétrica de 5 L e, em seguida, submetidas ao pós-tratamento em sistema de filtração/adsorção em CAG.

O galão foi posicionado sobre um agitador magnético, para que o líquido se mantivesse homogêneo durante todo experimento. Foi utilizada uma bomba peristáltica (Miniplus Evolution, marca Gilson) com capacidade de alimentação de 4 canais, para alimentação simultânea e independente dos 4 filtros de CAG através de mangueiras de

silicone com diâmetro de 1,4 mm, operadas sob as mesmas condições operacionais adotadas no Experimento B3. O experimento foi realizado com escoamento contínuo durante 24 horas, conforme esquema representativo da Figura 14.

Os parâmetros de desempenho operacionais utilizados no Experimento C3 foram os mesmos empregados Experimento C2. Para caracterização em relação a presença de DIU e DCF, uma alíquota de 500 mL da água tratada por ciclo completo e adsorção em CAGs, para cada uma das condições testadas as amostras foram extraídas e concentradas 250 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.2 e posteriormente analisada no UPLC–MS/MS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DOS MICROCONTAMINANTES

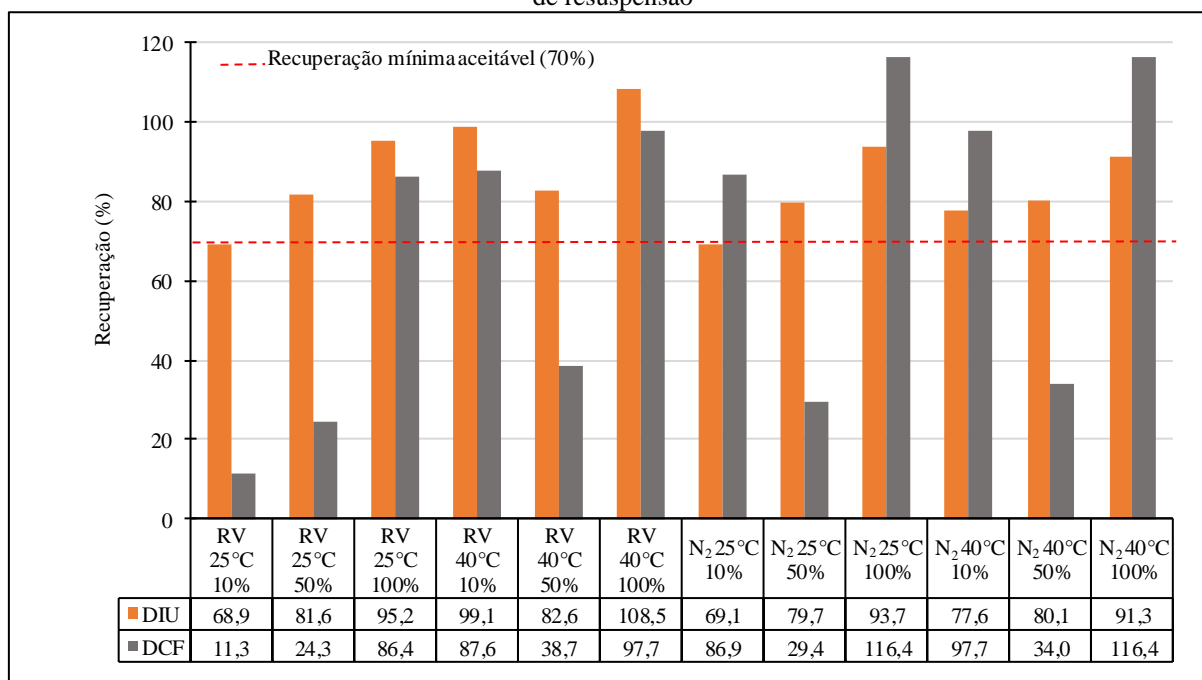
5.1.1 Implementação do método para análise quali-quantitativo de DIU e DCF

Esta etapa do trabalho consistiu numa fase preliminar de implementação das condições operacionais que foram empregadas no Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas UPLC-MS/MS para detecção e quantificação dos compostos DIU e DCF. Além disso, é importante ressaltar que esta etapa foi desenvolvida em parceria com outros trabalhos do grupo de pesquisa de Tratamento de Águas e por isso partilha dos mesmos dados metodológicos.

5.1.2 Preparo de amostras

Para determinação da melhor condição de secagem e resuspensão de amostras foi realizado um teste com dois diferentes métodos de secagem, Rotavapor – RV e Nitrogênio Gasoso – N₂, em duas temperaturas, 25 e 40 °C, com três diferentes proporções de solvente (10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura) na solução de resuspensão. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos no experimento.

Figura 21 - Recuperação de DIU e DCF com diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na solução de resuspensão



De forma geral, o DIU mostrou ser menos sensível à alteração das condições quando comparado ao DCF, atendendo ao valor limite mínimo de 70% de recuperação para todas as condições, com exceção das amostras secas à 25°C e resuspensas em metanol 10% (RV 25°C 10% e N₂ 25°C 10%). Já para o DCF, a % de recuperação variou sensivelmente em função das condições testadas e foi influenciada negativamente especialmente para a temperatura de 25°C no banho do rotavapor e concentração mediana de metanol de 50%, o que comprova a necessidade de se realizar testes preliminares para definição do método de preparação de amostras para os analitos de interesse.

Pode-se observar que os maiores percentuais de recuperação de DIU ocorreram nas amostras submetidas à secagem em rotavapor à 40 °C, com resuspensão em metanol 100% (RV 40°C 100%), seguida da amostra com resuspensão em metanol 10% (RV 40°C 10%). Para o DCF, as maiores recuperações ocorreram nas amostras submetidas à secagem em N₂ à 40 ou 25°C, com resuspensão em metanol 100% (N₂ 40 ou 25°C 100%), seguida da amostra com resuspensão em metanol 10% (N₂ 40°C 10%), a qual apresentou a mesma recuperação da amostra seca em rotavapor à 40 °C, com resuspensão em metanol 100% (RV 40°C 100%).

Considerando os resultados de desempenho para ambos os microcontaminantes, os custos associados e o tempo relativamente mais prolongado requeridos com a secagem em N₂, optou-se pelo uso padronizado da secagem em rotavapor à 40 °C com resuspensão em

metanol 100% (RV 40°C 100%) no preparo das amostras em todas as fases experimentais subsequentes desta pesquisa.

5.1.3 Validação do método quali-quantitativo para análise de DIU e DCF

5.1.3.1 Linearidade

Com base nas curvas analíticas elaboradas e analisadas em triplicata, os picos dos cromatogramas de cada uma delas foram integrados para obtenção das áreas. Estas foram plotadas em relação as suas concentrações correspondentes resultando nas equações ajustadas e valores de coeficiente de determinação R^2 , como apresentam as Figura 22 e Figura 23.

O coeficiente angular/inclinação - a da curva analítica ajustada indica indiretamente a sensibilidade do método. De acordo com Inmetro (2011), quanto maior a inclinação, maior sua sensibilidade. Assim, verificou-se que a curva analítica ajustada para o herbicida DIU ($a = 389,03$) apresentou maior sensibilidade que o DCF ($a = 64,947$).

Com base nos valores do coeficiente de determinação - R^2 obtidos para as curvas analíticas ajustadas, foram calculados os valores do coeficiente de correlação - r para o DIU com $r = 0,999$ e para o DCF com $r = 0,998$, atendendo assim, o valor mínimo estabelecido por Anvisa (2003) de 0,99.

Figura 22 - Gráfico de linearidade da curva analítica de DIU e DCF

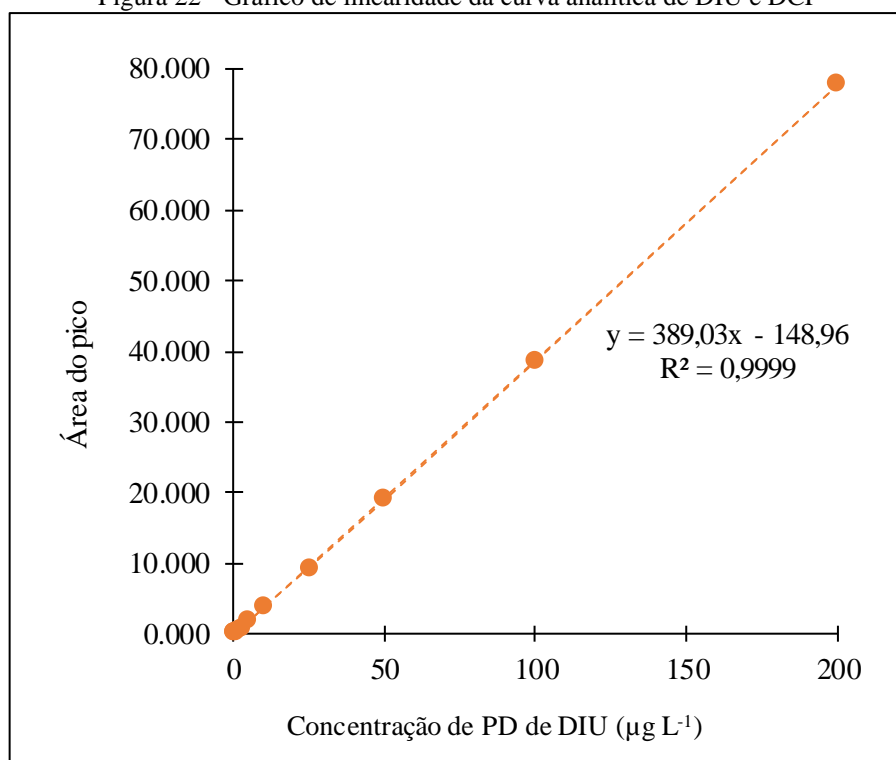
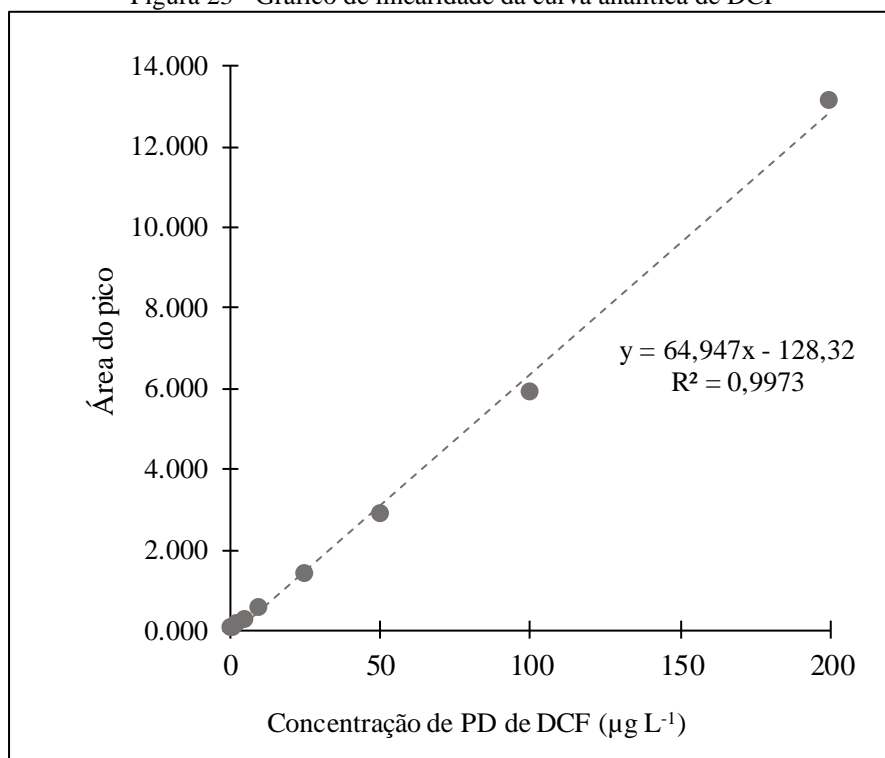


Figura 23 - Gráfico de linearidade da curva analítica de DCF



Desta forma, com curvas analíticas no intervalo de concentrações variando de 0,156 a 200 µg L⁻¹, para os compostos DIU e DCF, pode-se considerar que o método apresenta boa linearidade, indicando que os resultados obtidos são diretamente proporcionais às respectivas concentrações dos analitos presentes nas amostras.

5.1.3.2 Limites de Detecção - LD e de Quantificação – LQ

Os valores de LD e LQ variam de acordo com o método de preparo da amostra. Para amostras que foram analisadas sem extração em SPE os valores de LD e LQ são obtidos com os dados da própria curva de calibração. Já para as amostras que foram extraídas, os valores de LD e LQ devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC empregado para cada amostra, resultando em valores inferiores (inversamente proporcionais conforme a Tabela 18 e a Tabela 19).

Tabela 18 - Limites de detecção da curva analítica e do método de análise

Composto	LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD Método de análise (ng L^{-1})			
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x
Diuron	1,66	3,31	6,63	11,05	33,15
Diclofenaco	7,07	14,98	29,06	49,04	149,82

*FC – Fator de Concentração.

Os valores de LD da curva analítica para o DIU ($1,66 \mu\text{g L}^{-1}$) foram inferiores aos obtidos para o DCF ($7,07 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando assim, como discutido no item 4.1.3.1, que o método apresenta maior sensibilidade para o DIU do que para o DCF. Do mesmo modo, os valores de LD considerando os valores de FCs, indicam valores menores para o DIU, chegando, a $3,31 \text{ ng L}^{-1}$, quando comparado ao DCF a $14,98 \text{ ng L}^{-1}$, para FC de 500 vezes.

Em relação aos valores de LQ, similarmente aos valores de LD da curva analítica o composto DIU apresentou maior sensibilidade que o DCF, com valores de $5,52 \mu\text{g L}^{-1}$ e $23,57 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 19 - Limites de quantificação da curva analítica e do método de análise

Composto	LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ Método de análise (ng L^{-1})			
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x
Diuron	5,52	11,05	22,1	36,83	110,49
Diclofenaco	23,57	49,94	99,88	166,47	499,41

*FC – Fator de Concentração.

Os valores de LQ obtidos para FC de 500x foram de $11,05 \text{ ng L}^{-1}$ para o DIU e $49,94 \text{ ng L}^{-1}$ para o DCF. Estes valores são considerados satisfatórios para o estudo proposto, considerando que as quantificações requeridas são em geral superiores ao LQ e inferiores ao valor limite máximo estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) para o DIU de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, o que possibilita avaliar a qualidade da água em relação ao padrão de potabilidade regulamentado.

Estes dados corroboram com dados da literatura uma vez que Jurkevicz (2017), desenvolveu um método para detecção e quantificação de DIU em águas e obteve LQ da curva de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que Wille (2010) obteve LQ de $13,75 \mu\text{g L}^{-1}$ para DCF.

5.1.3.3 Precisão e Exatidão

Com as mesmas curvas analíticas empregadas no item 5.1.3.1 foram calculados os valores de Desvio Padrão Relativo – DPR intracorridas, avaliando no mesmo dia e intercorridas, em dias distintos. Além disso, foram verificadas as precisões de três diferentes níveis

de concentração de amostras preparadas com Padrão – PD e Produto Comercial – PC de DIU e DCF e extraídas em SPE de acordo com a Tabela 20 e a Tabela 21.

Tabela 21

Tabela 20 - Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida)

DPR (%) Curva		DPR (%) de recuperação com PD						DPR (%) de recuperação com PC					
		200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹	
intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter
8,8	12,7	1,8	10,6	0,4	0,5	0,5	0,7	15,6	17,6	3,7	4,4	4,5	5,0

Tabela 21 - Valores de DPR das curvas analíticas de DCF e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida)

DPR (%) Curva		DPR (%) de recuperação com PD						DPR (%) de recuperação com PC					
		200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹	
intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter
7,5	11,0	10,0	10,7	3,34	19,4	7,4	7,7	6,4	12,2	2,8	10,8	13,9	19,8

Observa-se que tanto para DIU quanto para DCF os valores médios de DPR para a curva analítica intra-corrida e inter-corridas resultaram superiores ao limite recomendado por Anvisa (2003) de 5% e foram respectivamente, de 8,8 e 12,7% para o DIU, e de 7,5 e 11% para o DCF, verifica-se também que os valores de DPR *intraday* são maiores quando comparados com os valores *intraday*, indicando que devido à alta sensibilidade do UPLC-MS/MS às mínimas variações de condições de operação, variações significativas entre as respostas das áreas de uma mesma amostra podem ocorrer quando esta for analisada em dias distintos.

No entanto, o trabalho de Montagner et al. (2014), que realizou a validação de um método cromatográfico para microcontaminantes em águas obteve valores de DPR intra-corrida de até 23%, indicando que valores menores que 20% de DPR são aceitáveis.

Segundo USEPA (2005) a variação das respostas área do pico das concentrações testadas tendem a ser maiores para curvas analíticas com concentração mínimas baixas como a deste trabalho (0,156 µg L⁻¹). Isso pôde ser verificado através da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; Montagner et al. 2014) na qual é possível calcular qual o máximo desvio padrão aceitável em função da concentração do analito, como apresenta a Equação 9.

$$DRP < 2^{(1-0,5 \log C)} \times 0,67$$

Equação 9

Em que:

C = concentração do analito expressa em fração decimal ($156 \text{ ng L}^{-1} = 156 \cdot 10^{-11} \text{ g L}^{-1}$).

Segundo a equação de Horwitz os valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF poderiam apresentar valores de até 28,63%. Portanto, valores calculados para a precisão intra-corrída e inter-corrída para DIU (0,4 a 15,6 %) e DCF (2,8 a 13,9) indicam que o método cromatográfico é preciso.

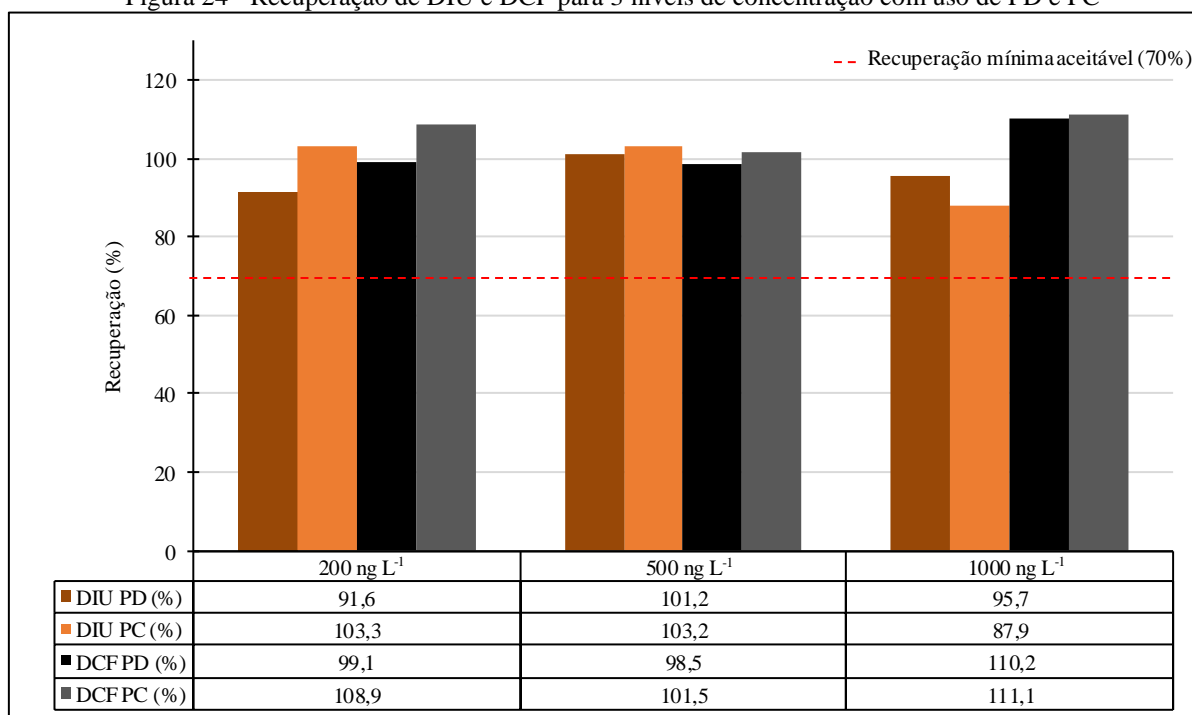
Já os valores de DPR para as amostras extraídas em SPE apresentaram valores menores que 5% para todos os níveis de DIU, com exceção da amostra de 200 ng L^{-1} (DPR = 15,6 %) preparada com PC, atendendo aos requisitos recomendados por Anvisa (2003). Contudo, as amostras de DCF em sua maioria apresentam valores de DPR superiores ao recomendado por Anvisa (2003), porém, menores que o determinado pela equação de Horwitz, indicando que para amostras extraídas em SPE, o método para detecção de DIU e DCF também pode ser considerado preciso.

Para avaliação da exatidão do método, Anvisa (2003) indica que amostras extraídas em SPE devem apresentar faixa de recuperação de 70 a 130% para métodos cromatográficos. Assim, foram testadas amostras em três níveis de concentração com uso de Padrão - PD e Produto Comercial - PC de DIU e DCF conforme a Figura 24.

Para ambos os compostos as porcentagens de recuperação obtidas com uso de PD e PC foram satisfatórias. A concentração de 500 ng L^{-1} apresentou os melhores valores de recuperação para DIU tanto com uso de PD, quanto com PC, sendo 101,2 e 103,2 % respectivamente. Já para DCF a concentração de 1000 ng L^{-1} apresentou as maiores porcentagens de recuperação com 110,2 e 111,1 % para PD e PC, respectivamente.

Os resultados condizem com os observados na literatura consultada. Köck-Schulmeyer (2019) desenvolveu um método para determinação de agroquímicos em águas marinhas e dentre eles o DIU resultou em recuperação de 95%, tendo como base o mesmo processo de extração empregado nesse trabalho. Do mesmo modo, utilizando águas marinhas, Wille (2010) verificou recuperação média de DCF de 101%. Gervais (2008) desenvolveu um método cromatográfico para quantificação de pesticidas em águas superficiais e obteve recuperação média de DIU de 93,7%.

Figura 24 - Recuperação de DIU e DCF para 3 níveis de concentração com uso de PD e PC



Considerando que os valores de DPR obtidos foram menores que o determinado pela equação de Howitz, atendendo às recomendações de Montagner et al. (2014) e que as porcentagens de recuperação foram superiores a 70% e inferiores a 130% enquadrando-se assim aos critérios de Anvisa (2003), o método implementado foi considerado adequado.

5.1.3.4 Efeito Matriz – EM

A Tabela 22 e a Figura 25 apresentam os resultados referentes ao EM. Para ambos os compostos observou-se à ocorrência de supressão dos valores de áreas para as matrizes de água tratada e água superficial, uma vez que as áreas dos picos dos pontos das curvas analisadas foram reduzidas em comparação com a curva elaborada somente com solvente (metanol). Para o DIU, os valores de supressão foram de -60 e -59 para águas tratada e superficial, respectivamente; Já para o DCF, o EM obtido foi de -48 e -52 para as mesmas matrizes.

Os resultados de supressão são maiores que os encontrados por Jurkevicz (2017) para o DIU, que utilizou as mesmas matrizes, porém com curva de solvente em água/metanol na proporção de 90:10. A autora obteve -39 para água superficial e -15 para água tratada. A supressão observada por Jurkevicz (2017), pode ter sido menor que a deste estudo devido ao solvente empregado na curva de calibração ser composto por água e metanol, visto que o

emprego de metanol puro como solvente pode acarretar no aumento da intensidade dos picos, visto a maior solubilidade que os compostos apresentam nessa fase.

Tabela 22 - Efeito Matriz da água superficial e de água tratada para DIU e DCF

Composto	Efeito Matriz	
	Água tratada	Água superficial
Diuron	-60	-59
Diclofenaco	-48	-52

Gaffneya (2013) avaliou o EM de DCF em águas para consumo humano, água superficial e subterrânea e obteve valores de supressão de -35 para água tratada, -71 para água superficial e -12 para água subterrânea, comparando com curva analítica composta por solvente orgânico puro (100% metanol).

Apesar dos resultados obtidos estarem condizentes com outros trabalhos que utilizaram a mesma matriz, Montagner et al. (2014) recomenda que esse efeito poderia ter sido minimizado com a adoção de uma etapa de limpeza do cartucho SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e eluição dos analitos, a fim de remover possíveis interferentes.

Figura 25- Modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DIU em diferentes matrizes

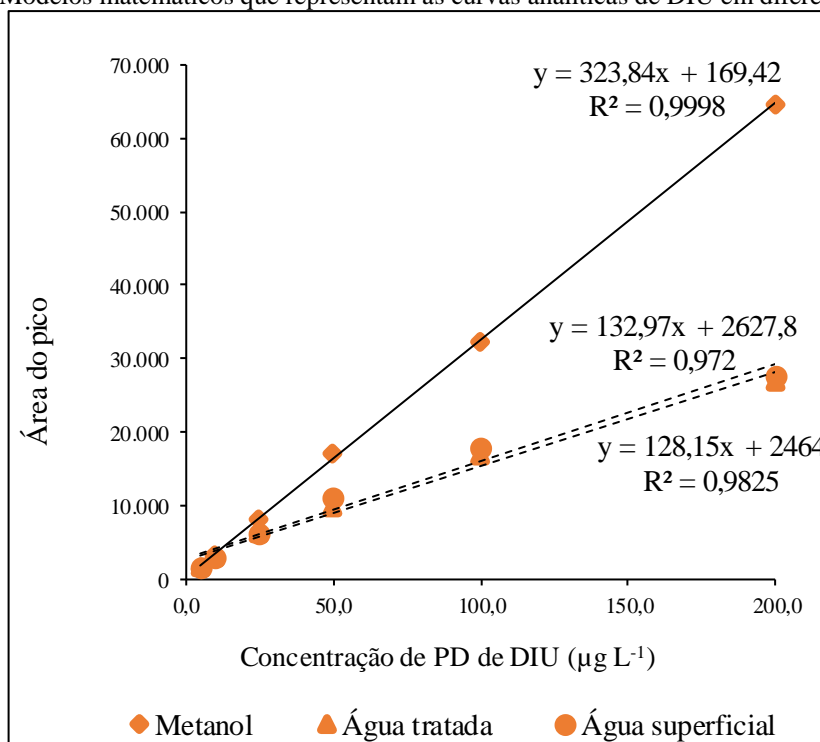
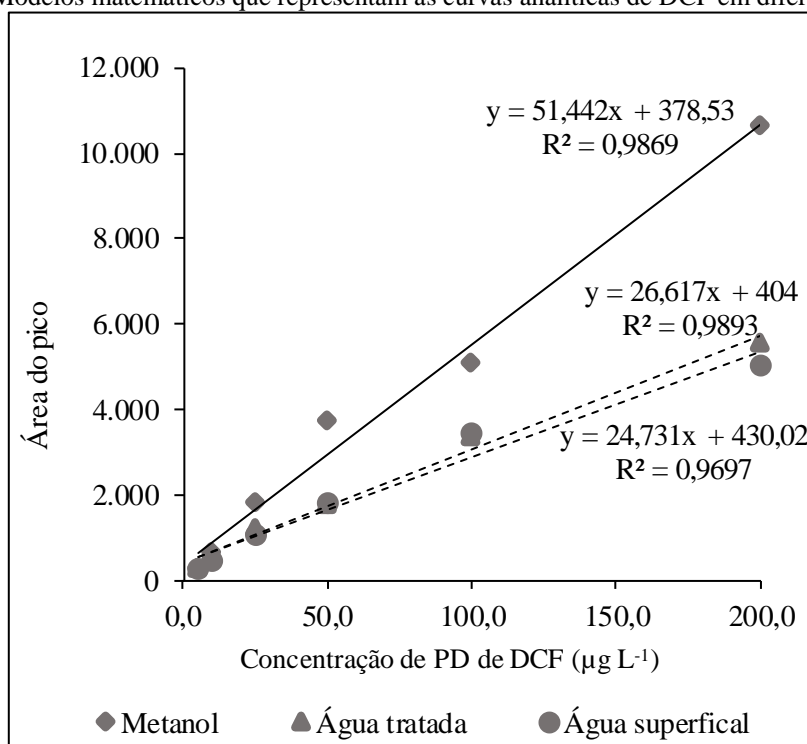


Figura 26 - Modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DCF em diferentes matrizes

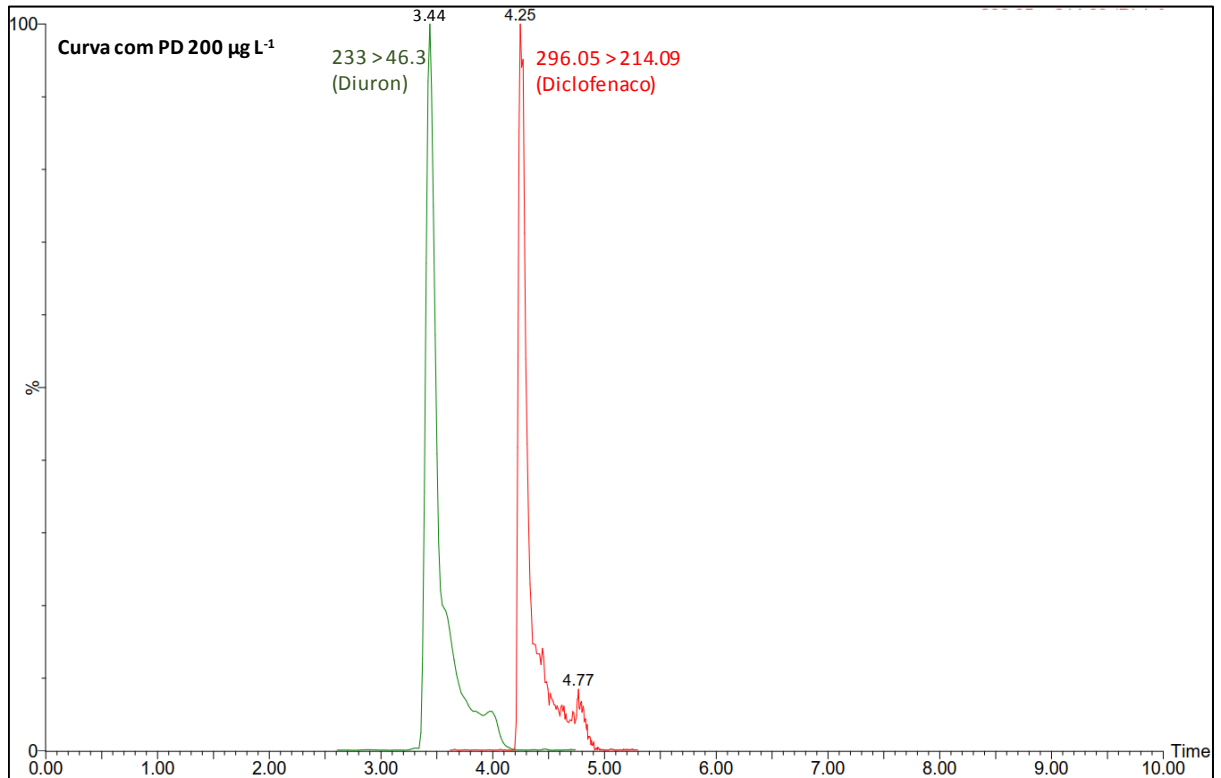
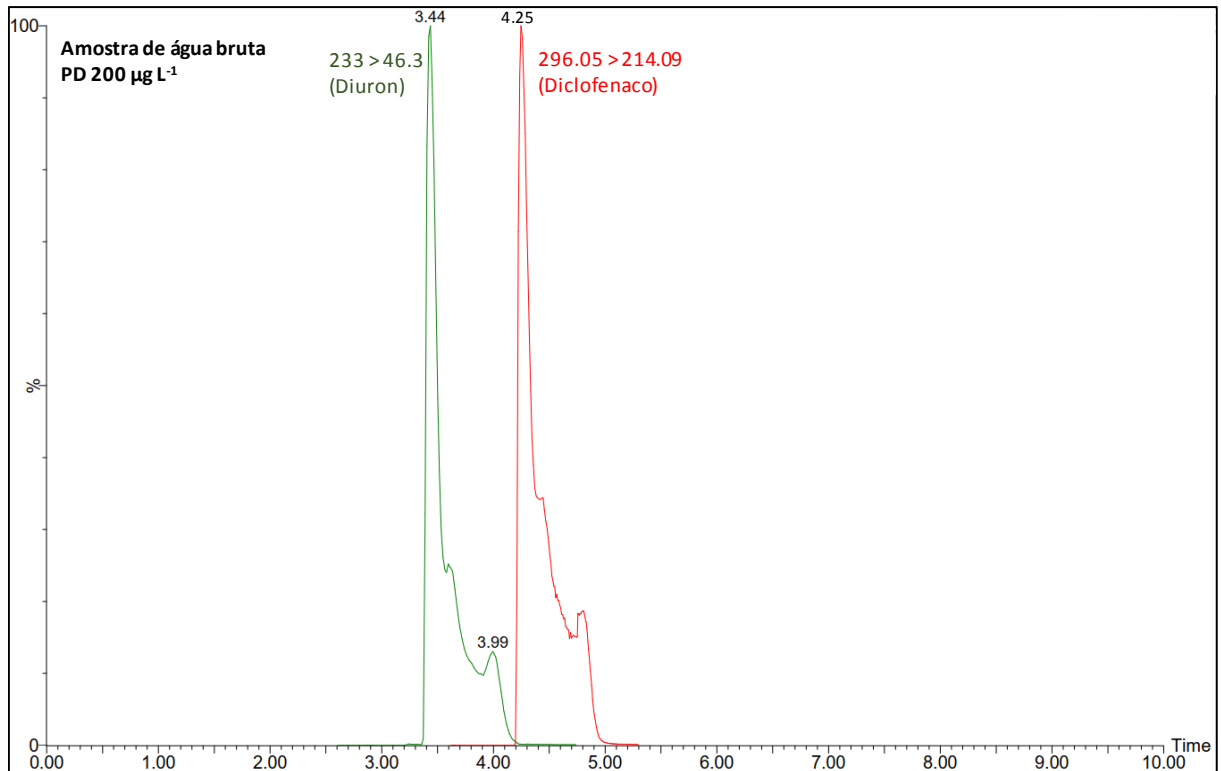


5.1.3.5 Especificidade/ Seletividade

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam os cromatogramas típicos de DIU e DCF para curva analítica e água bruta do rio Tibagi, respectivamente, com $200 \mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos em ambas.

Como o método possui detecção por espectrometria de massas e utiliza transições/quebras das moléculas para quantificação, apenas a comparação entre os picos dos compostos já confirma a especificidade/seletividade, visto que este tipo de detector não permite que sejam detectados picos coincidentes nas análises das amostras.

As leituras dos brancos não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de retenção de DIU (3,44 minutos) e de DCF (4,25 minutos), fato que confirmou a inexistência de componentes das matrizes (metanol, água superficial) que interferissem na especificidade/seletividade. Além disso, as variações nos tempos de retenção dos compostos nas análises realizadas foram insignificantes. Sendo assim, o método foi considerado específico/seletivo para a DIU e a DCF.

Figura 27 - Cromatograma típico de DIU e DCF para curva analítica com $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Figura 28 - Cromatograma típico de DIU e DCF para amostra de água bruta do rio Tibagi com com $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 

5.2 FASE B – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO, GRANULAR E NANOMATERIAIS E DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

Para realização da Fase B, foram utilizadas Águas de Estudo fortificadas com DIU e DCF nas formas de PD e PC, a Tabela 23 apresenta as características das AEs e concentrações obtidas para cada um dos contaminantes nas formas em que foram aplicados.

Tabela 23 - Características das águas de estudo e concentrações obtidas de PD e PC de DIU e DCF presentes nestas

Notação	Matriz de água de estudo	Experimento empregado	Concentração os compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Diuron		Diclofenaco	
			Padrão	Produto comercial	Padrão	Produto comercial
AE-1	Água ultrapura	B1	920,0	-	46,0	-
AE-2			-	1056,0	-	84,0
AE-3	Água bruta do rio Tibagi	B2, C1, C2 e C3	1081,0	-	48,0	-
AE-4			-	1082,0	-	49,0
AE-5		B3	10411,0	-	319,0	-
AE-6			-	44704,0		1257,0

5.2.1 Experimento B1 - Seleção dos CAPs e NMs

Para seleção do CAP e do NM a serem empregados na remoção de DIU e DCF nos ensaios de tratabilidade, utilizou-se as águas de estudo AE-1 e AE-2, compostas por água ultrapura fortificadas com PD e com PC, respectivamente, de DIU e DCF. A AE-1 fortificada com PD apresentou concentrações de 920,0 e 46,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para DIU e DCF, respectivamente ao passo que a AE-2 fortificada com PC, resultou nas concentrações de 1056,0 e 84,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 23).

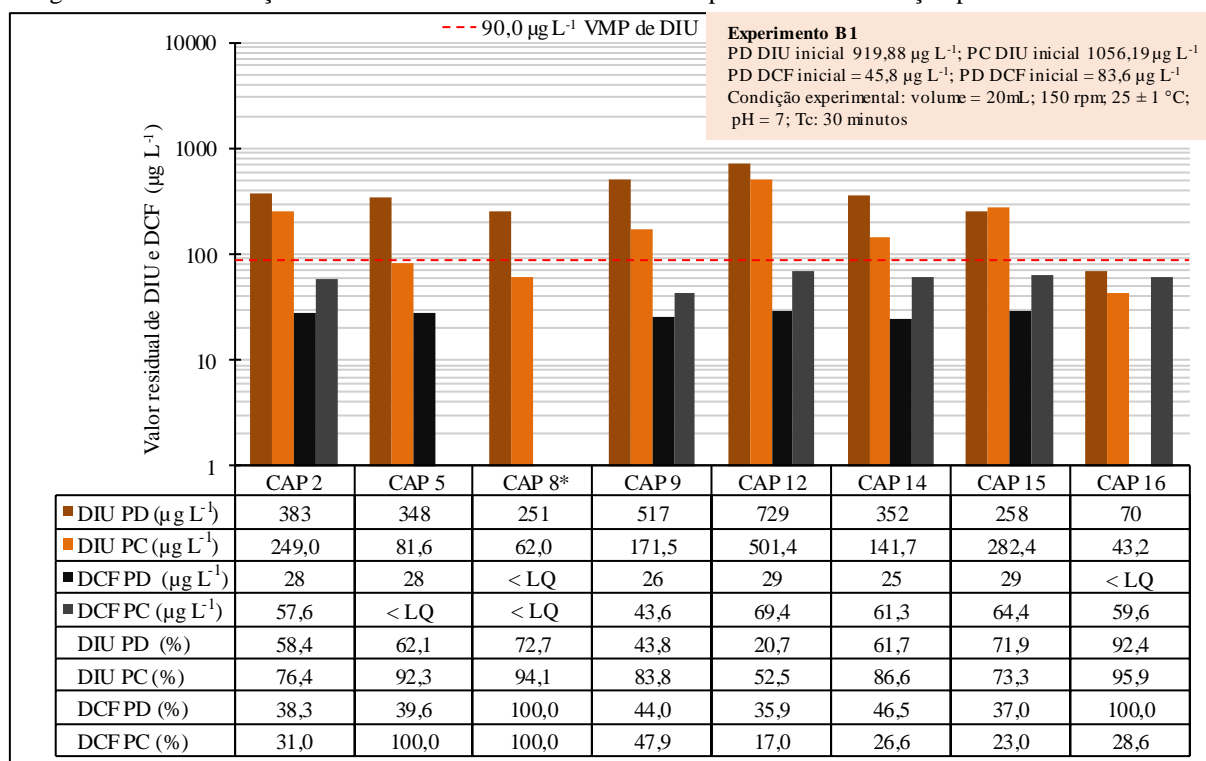
A Figura 29 apresenta as concentrações residuais de DIU e DCF, nas formas de PD e PC, após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidas com dosagem de 10 mg L^{-1} de CAPs.

Com base na Figura 29 verificou-se que as maiores remoções ocorreram com emprego dos CAPs 16 (vegetal de babaçu) e 8* (mineral de carvão mineral), com residuais de 70,0 e 251,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (92,4 e 72,7 % de remoção), respectivamente, para o DIU adicionado na AE-1 na forma de PD. Do mesmo modo, para o DCF, os CAPs 16 e 8* apresentam residuais inferiores ao valor do LQ da curva ($\text{LQ} = 23,57 \mu\text{g L}^{-1}$) e, portanto, as maiores remoções.

Além disso, observou-se que para AE preparada com PC de DIU os CAPs de maior eficiência também foram os CAPs 16 e 8*, com residuais de 43,2 e 62,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (95,9 e 43,2 % de remoção), respectivamente. Já para o PC de DCF os adsorventes de maior eficiência

defeririam dos obtidos com PD (CAPs 16 e 8*), e foram os CAPs 5 e 8* produzindo residuais de concentração com valores abaixo do LQ da curva analítica ($23,57 \mu\text{g L}^{-1}$).

Figura 29 - Concentração residual de PD e PC de DIU e DCF e percentual de remoção para CAPs amostrados



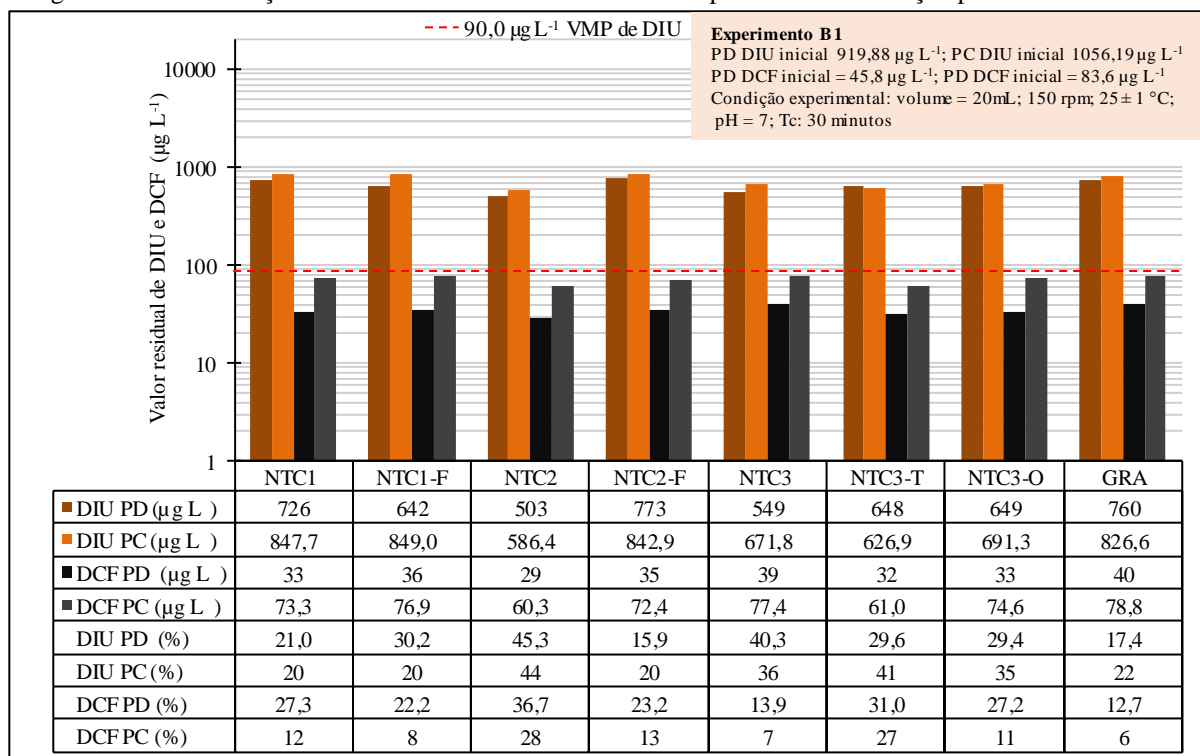
Conforme as características dos materiais empregados neste estudo, listados na Tabela 13 e na Tabela 15, esperava-se que os carvões com os maiores valores de NI resultassem nas maiores eficiências de remoção de DIU e DCF, devido às suas baixas massas moleculares ($233,1$ e $296,05 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente). No entanto, não foi possível estabelecer, com os dados obtidos, uma correlação direta aceitável entre a eficiência observada e os índices de caracterização utilizados para estimar o volume de poros, especialmente em relação ao NI (coeficiente de determinação - R^2 igual a 0,34) e ao IAM (R^2 igual a 0,14).

Jurkevicz (2017) realizou a seleção de CAP com alguns adsorvedores em comum com os empregados neste trabalho e verificou que, com água de estudo - AE com concentração inicial de $771,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e tempo de contato de 30 minutos, o CAP8* apresentou as melhores remoções de DIU com residual de $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para tempo de contato de 30 minutos. A disparidade entre os resultados obtidos com o CAP8* pode ser justificada pela diferença na dosagem aplicada, uma vez que Jurkevicz (2017) utilizou 20 mg L^{-1} de CAP8* e na composição da AE (com adição de apenas DIU), visto que no presente trabalho a

produção de águas de estudo simulando uma contaminação real, na qual ambos compostos (DIU e DCF) estão presentes ao mesmo tempo no manancial, pode ter gerado a competição entre as moléculas de DIU e DCF pelos mesmos sítios adsortivos no carvão, reduzindo assim, sua eficiência.

A Figura 30 apresenta as concentrações residuais de DIU e DCF, nas formas de PD e PC, após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidas com dosagem de 10 mg L⁻¹ de NMs.

Figura 30 - Concentração residual de PD e PC de DIU e DCF e percentual de remoção para NMs amostrados



Em relação aos NMs, o NTC2 e o NTC3 apresentaram as maiores eficiências de remoção de DIU, na forma de PD, com residuais de 503,0 e 549,0 µg L⁻¹ (45,3 e 40,3 % de remoção), respectivamente. Por outro lado, tratando-se da remoção de PC de DIU e DCF, bem como PD de DCF, as melhores eficiências de remoção dos contaminantes foram obtidas com uso do NTC2 e seguido do NTC3-T, como pode-se observar na Figura 30.

Comparando-se os NTC1, NTC2 e NTC3, materiais não funcionalizados e que não passaram por processos oxidativos ou térmicos, verifica-se que para remoção de DIU, tanto na forma de PD, quanto de PC a ordem dos NTCs decrescente de eficiências de remoção foi NTC2>NTC3>NTC1. Todavia, na remoção de DCF tanto na forma de PD, quanto na forma

de PC, a ordem dos NTCs de maior eficiência de remoção verificada foi $\text{NTC2} > \text{NTC1} > \text{NTC3}$.

Isso pode ter ocorrido devido à diferença na distribuição de comprimento dos NTCs, uma vez que o NTC1 e NTC2 apresentam valores de 100 a 200 e 1 a 30 μm , respectivamente, conforme apresentado na Tabela 14. Essa característica pode ter influenciado diretamente na formação dos arranjos da nanoestrutura formada pelos NTCs, que gerou uma estrutura mais densa para o NTC1 (Figura 31), dificultando à adsorção dos compostos em seus entrelaces de encontro, reduzindo assim sua eficiência de adsorção. Por outro lado, tamanhos menores de distribuição de comprimento, como no caso do NTC2 (Figura 32), e NTCs funcionalizados podem possibilitar a formação de uma nanoestrutura menos densa, que propicia à adsorção dos compostos em seus entrelaces.

Pode-se verificar que o NTC3-T que passou por processo de tratamento térmico (500 °C por 120 minutos) realizado por Vicente (2018), de modo geral apresentou melhores remoções dentre os NTC que foram modificados de alguma forma. Assim, foram obtidas as ordens dos NTCs decrescentes de eficiência de remoção:

- Para o PD DIU: $\text{NTC1-F} > \text{NTC3-T} > \text{NTC3-O} > \text{NTC2-F}$;
- Para o PC DIU e PD DCF: $\text{NTC3-T} > \text{NTC3-O} > \text{NTC2-F} > \text{NTC1-F}$;
- Para o PC DCF: $\text{NTC3-T} > \text{NTC2-F} > \text{NTC3-O} > \text{NTC1-F}$.

Pode-se constatar que o tratamento térmico realizado no NTC3, visando a remoção de impurezas metálicas e grupos funcionais indesejados, foi o tratamento que promoveu as melhores remoções para os compostos, sendo 29,6; 40,6; 31,0 e 27,0% para as condições DIU PD, DIU PC, DCF PD e DCF PC, respectivamente (residuais de 649,0; 627,0; 32,0 e 61,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); e que a funcionalização a partir de tratamento oxidativo com HNO_3 (ácido nítrico) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) visando além de eliminar impurezas metálicas à criação de grupos funcionais ácidos como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ não apresenta melhorias na remoção dos contaminantes, uma vez que a adição destes grupos reage de forma diferente com as moléculas de DIU e DCF, em função das suas configurações eletrônicas.

Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos NTC2

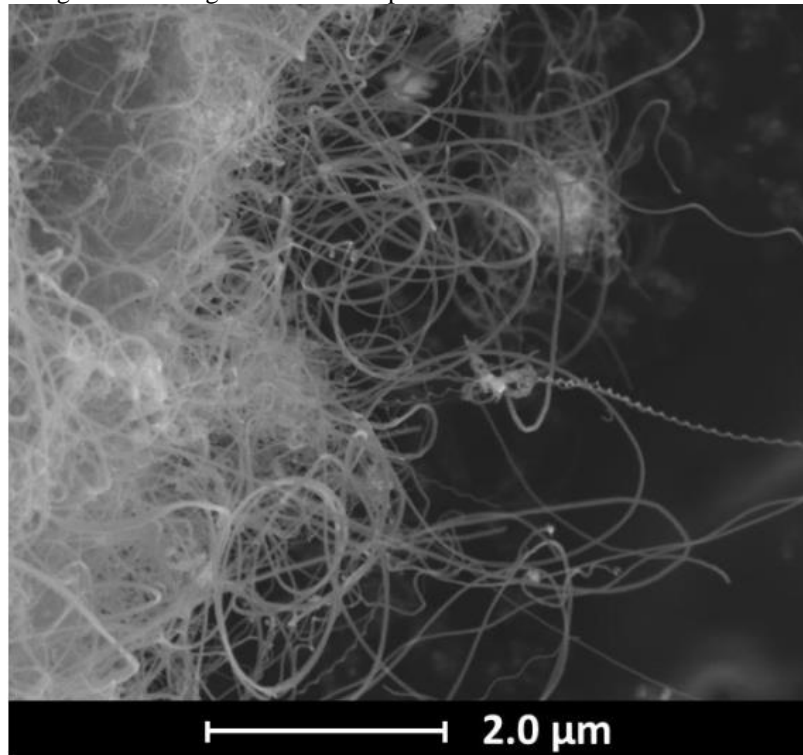
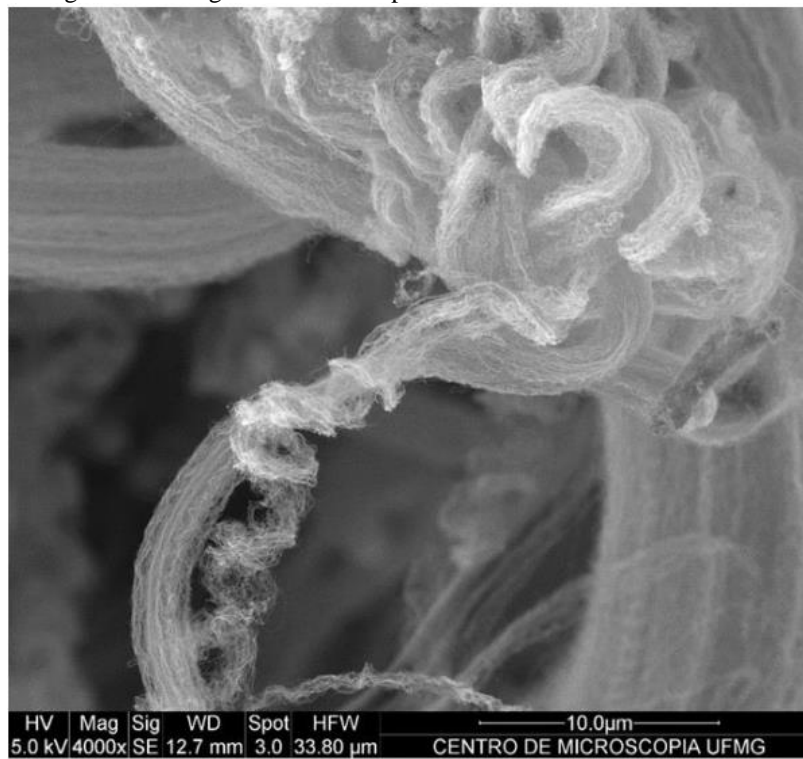


Figura 32 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do NTC1



Com base nos resultados apresentados na Figura 29 e Figura 30, pode-se constatar que, de forma geral:

- Com exceção do CAP8*, a remoção de DIU adicionada na forma de PD foi menor em relação ao PC para todos os CAPs testados, resultando em concentrações residuais de DIU, adicionada na forma de PC, que variaram em proporções de 1,5 a 4,1 (mediana de 2,1) vezes à do PC;
- Para os NMs testados, com exceção do NTC3-T, o comportamento foi inverso e as concentrações residuais de DIU, quando adicionada na forma de PD variaram em proporções de 0,76 a 0,94 (mediana de 0,9) vezes a dos PCs;
- A remoção de DCF adicionada na forma de PD resultou sempre maior ou igual ao de PC, e as concentrações residuais de DCF, quando adicionada na forma de PD, variaram de 0,4 a 1,0 (mediana de 0,5) vezes a dos PCs, tanto para os CAPs como para os NMs.

Desta forma, pode-se concluir que os carvões selecionados para remoção de DIU e DCF nas formas de PD e PC, foram:

- CAP16 – Carvão vegetal de babaçu selecionado para remoção de DIU nas formas de PD e PC, bem como para DCF na forma de PD;
- CAP5 – Carvão vegetal de pinus selecionado para remoção de DCF na forma de PC;
- NTC2 – Nanomaterial com a melhor eficiência de remoção para DIU e DCF, tanto na forma de PD quanto na forma de PC.

A Tabela 24 apresenta a caracterização complementar dos carvões nacionais de origem vegetal selecionados e do carvão importado de origem mineral, em relação às análises das áreas de superfícies específicas (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro para os CAPs de maior eficiência e pôde-se constatar que:

- CAP16: área de superfície específica (BET) total de $845,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $735,16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (87%). Do volume específico total de poros de $0,428 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 73% ($0,312 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $109,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (27%) e o volume específico de poros de $0,116 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (27%).

- CAP5: área de superfície específica (BET) total de 874,7 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 609,9 m² g⁻¹ (70%). Do volume específico total de poros de 0,547 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 46% (0,250 cm³ g⁻¹). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 267,8 m² g⁻¹ (30%) e o volume específico de poros de 0,297 cm³ g⁻¹ (54%).
- CAP8*: área de superfície específica (BET) total de 1074 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 642,5 m² g⁻¹ (60%). Do volume total de poros de 0,844 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 30% (0,249 cm³ g⁻¹). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 431,50 m² g⁻¹ (40%) e o volume específico de poros de 0,595 cm³ g⁻¹ (70%).

No entanto, devido ao pequeno tamanho das moléculas de DIU e DCF (233,1 e 296,05 g mol⁻¹, respectivamente), pode-se considerar que a distribuição de volume específico em função do tamanho do poro não seja condição limitante para adsorção destes compostos, a exemplo do que ocorre com moléculas orgânicas de maior tamanho, que requerem a existência de mesoporos para serem adsorvidas, como observa e Mello (2017) e Francisco e Kuroda (2019). Isso pode ser confirmado quando se compara os valores de área superficial específica BET, micro e mesoporos dos CAPS 16 e 5 com os do CAP8*, que possui valores maiores destes parâmetros, contudo não apresentou as maiores remoções destes compostos, ficando em segundo lugar tanto na remoção de DIU (72,7% de PD e 43,2% de PC), tanto para DCF (valores menores que LQ).

Tabela 24 - Caracterização complementar do CAP5 e CAP16 em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros	CAP16	CAP5	CAP8*	
Área de superfície específica BET (m ² g ⁻¹)	Microporos	735,15 (87%)	609,9 (70%)	642,5 (60%)
	Mesoporos	109,85 (27%)	267,8 (30%)	431,5 (40%)
	Total	845,0	874,7	1074,0
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporos total	0,312 (73%)	0,25 (46%)	0,249 (30%)
	Mesoporos total	0,116 (27%)	0,297 (54%)	0,595 (70%)
	Total	0,428	0,547	0,844

Fonte: Adaptado de Francisco (2016)

Estes resultados indicam que os aditivos presentes nos PCs destes microcontaminantes podem interferir substancialmente no desempenho do tratamento, inclusive, de forma negativa especialmente para o DCF, possivelmente devido aos aditivos de solubilização do composto, dificultando assim sua remoção por adsorção, sendo recomendável, sempre que possível, o uso de PCs em estudos de aplicação, uma vez que esta

será a forma predominante dos microcontaminantes encontrada nas aplicações reais e em ambientes naturais.

As baixas eficiências verificadas pelos NMs podem ter ocorrido devido a heterogeneidade da suspensão utilizada, visto que optou-se neste trabalho, pelo emprego do método mecânico de dispersão. Da Silva (2012) afirma que o uso de métodos mecânicos como ultrassonicação permite a dispersão dos NTCs, entretanto, o emprego de métodos químicos que utilizam dispersantes como surfactantes alteram a energia de superfície dos NTC, melhorando as características de molhabilidade e adesividade, e aumentam a estabilidade da dispersão (CARVALHO, 2009; D SILVA, 2012).

No entanto, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), regula a concentração máxima de surfactantes em $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em águas para abastecimento, não sendo indicado assim, a adição de surfactantes nas dosagens aplicadas em processos associados ao tratamento de água. Ademais, existe a possibilidade destes interferirem na adsorção dos microcontaminantes de interesse, além de aumentar o potencial de formação de subprodutos da cloração em águas para abastecimento.

Além disso, a aplicação de NTC na remoção de substâncias da água está sendo relatada com emprego de leitos filtrantes fixos, nos quais as eficiências de remoção têm sido melhoradas, uma vez que, quando fixados, os NTCs formam uma nanoestrutura que favorece à adsorção de compostos nos entrelaces de encontros entre eles (REN et al. 2011).

Tian et al., (2012) realizaram um estudo de remoção de chumbo e cobre de águas, com emprego de NTCs aplicados em suspensão e fixados em leito filtrante de areia. Os autores utilizaram o método de dispersão mecânico, com suspensão de NTC de 500 mg L^{-1} em água, com $10.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo e cobre, e obtiveram remoções da ordem de 23,9 e 32,2% de cada composto, respectivamente. Entretanto, com emprego de NTC fixado em areia padronizada, a eficiência de remoção de chumbo e cobre aumentou substancialmente para 75,0 e 57,0%, evidenciando assim, que o modo de aplicação dos NTCs influencia diretamente em sua capacidade de adsorção.

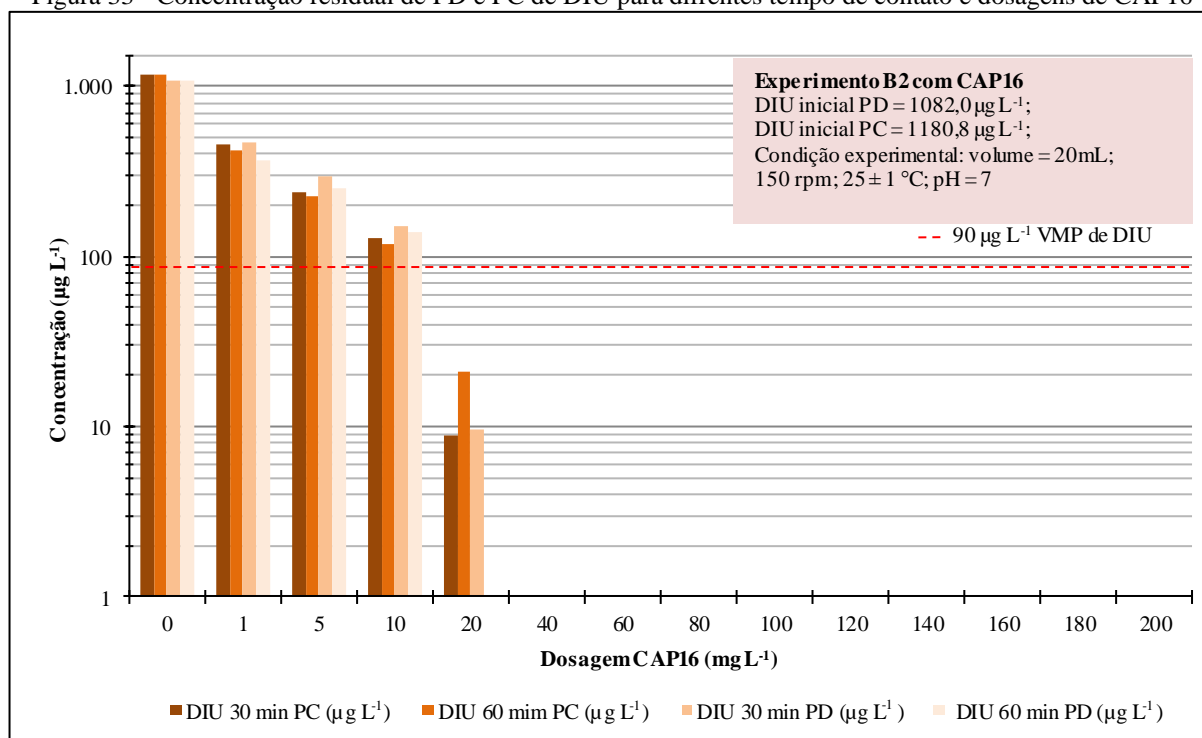
5.2.2 Experimento B2 - Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados

Visando determinar as condições de adsorção dos materiais adsorvedores selecionados no Experimento B1, foi realizado o Experimento B2. Foram utilizadas as águas de estudo AE- 3 e AE-4 (Tabela 23), compostas por água bruta do rio Tibagi fortificadas com

PD e com PC, respectivamente, de DIU e DCF. A AE-3 fortificada com PD apresentou concentrações de 1081,0 e 48,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para DIU e DCF, respectivamente, ao passo que a AE-4 fortificada com PC, resultou nas concentrações de 1082,0 e 49,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para DIU e DCF, respectivamente.

A Figura 33 apresenta as concentrações residuais de DIU adicionada na forma de PD e PC com diferentes tempos de contato e dosagens de CAP16.

Figura 33 - Concentração residual de PD e PC de DIU para diferentes tempo de contato e dosagens de CAP16



Com base na Figura 33 verificou-se que, com dosagens menores de aplicação do CAP16 como 10 mg L^{-1} , os residuais não atenderem ao VMP de DIU de 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), entretanto, as remoções foram superiores a 85%. Para esta dosagem nos tempos de contato de 30 e 60 minutos, as concentrações residuais foram de 151,0 e 137,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, (remoções de 86,0 e 87,3%), quando adicionado na forma de PD são de 127,0 e 117,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (remoções de 82,4 e 83,4%), quando adicionado na forma de PC.

Já com a aplicação de 20 mg L^{-1} de CAP 16, verificou-se que para ambos os tempos de contato com uso de PD e de PC, os residuais obtidos foram menores que o VMP de DIU de 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), sendo os residuais para os tempos de contato de 30 e 60 min, respectivamente, de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e <LQ (remoções de 99,1 e 100%, respectivamente) quando

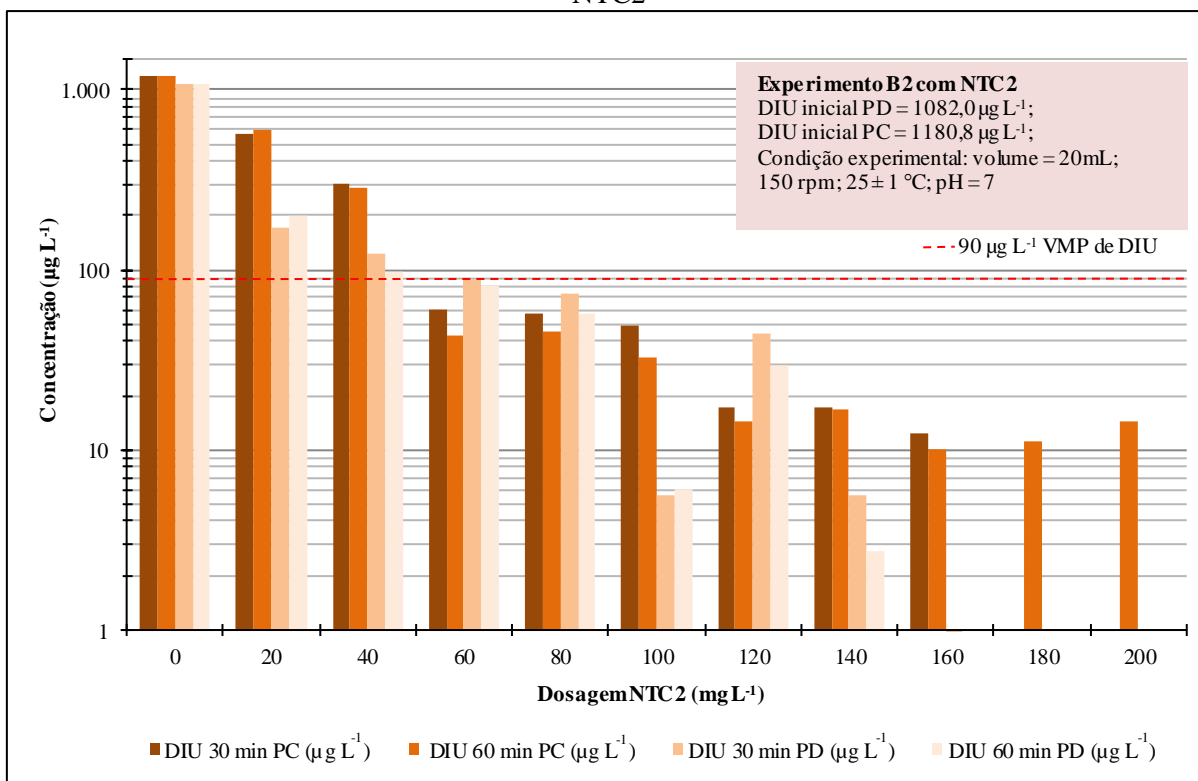
adicionado na forma de PD e de 9,0 e 21,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 99,2 e 98,2%, respectivamente) quando adicionado na forma de PC.

Além disso pode-se verificar que com emprego de DIU, em matriz de água bruta, as remoções de PD são maiores que as de PC, comportamento contrário ao obtido no Experimento B1. Isso pode ter ocorrido devido a interferência de substâncias presentes na matriz de água bruta que possam ter competido pelos sítios adsorptivos do CAP16.

Jurkevicz (2017) utilizou água bruta do rio Tibagi fortificada com 1143,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PD de DIU e foi necessária dosagem de 40 mg L^{-1} de CAP5 (CAP vegetal de pinus), para que fossem obtidos residuais de 11,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ no tempo de contato de 30 minutos, similares aos obtidos neste trabalho. A diferença de dosagem requerida revela a importância de se investigar a qualidade do carvão e a superioridade do CAP16 em relação ao CAP5, uma vez que no Experimento B1 de seleção, a dosagem de 10 mg L^{-1} de CAP5 resultou em concentração residual de 349,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ao passo que o uso de CAP16 resultou em 70 $\mu\text{g L}^{-1}$, mesmo na presença adicional de PD de DCF na AE-1.

A Figura 34 apresenta os residuais de DIU para PC e PD para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2.

Figura 34 - Concentração residual de PD e PC de DIU para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2

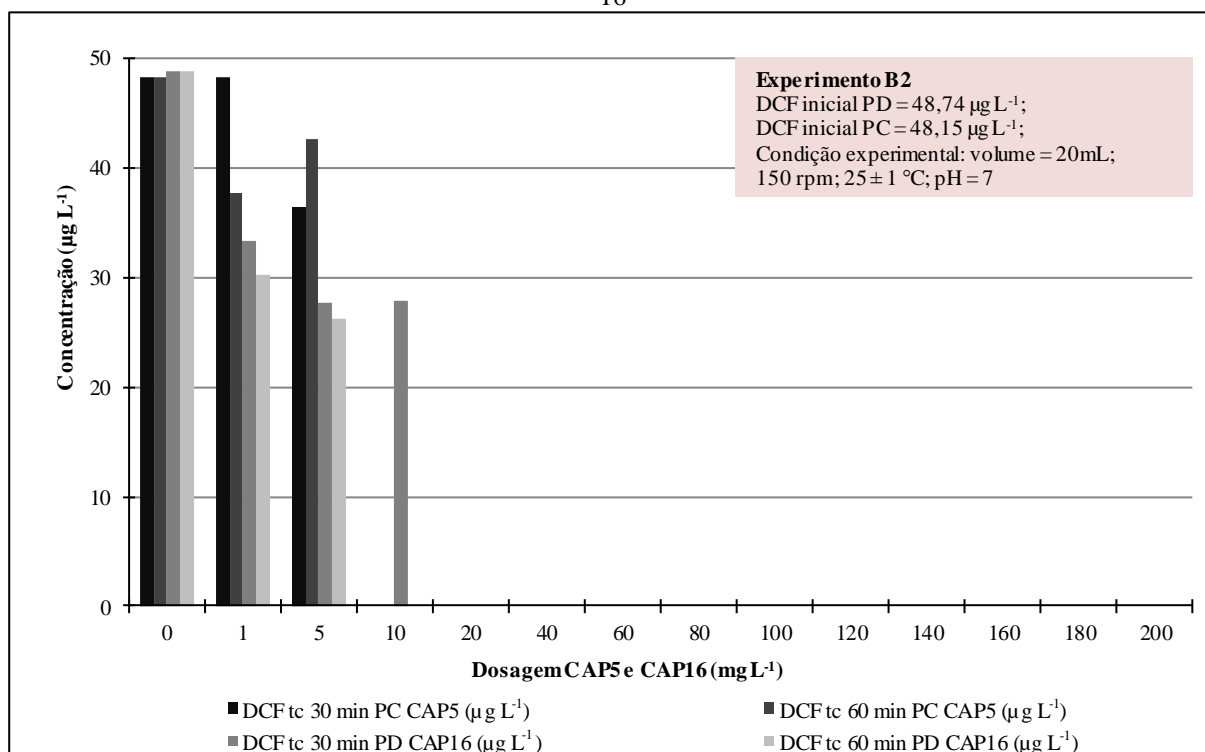


Na Figura 34 pode-se observar que só foi possível obter valores residuais de PD e de PC de DIU abaixo do VMP de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, com dosagens superiores a 60 mg L^{-1} de NTC2 para todas as condições testadas. Para esta dosagem e tempos de contato de 30 e 60 min, as concentrações residuais foram respectivamente, de $88,0$ e $81,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 91,8 e 92,5%, respectivamente), quando adicionado na forma de PD, e de $60,0$ e $43,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 94,9 e 96,4%, respectivamente), quando adicionado na forma de PC.

Como o DCF não possui VMP estabelecido por legislações vigentes de potabilidade de água e de monitoramento da qualidade de corpos hídricos, o critério utilizado para seleção da melhor condição de aplicação foi a remoção do composto à concentrações inferiores ao LQ da curva analítica ($23,57 \mu\text{g L}^{-1}$). As concentrações residuais de PD de DCF para o CAP16, de PC de DCF para o CAP5, nos tempos de contato de 30 e 60 minutos estão apresentados na Figura 35.

Com base na Figura 35, observa-se que para remoção de PC de DCF, com emprego de 5 mg L^{-1} de CAP5, os residuais foram de $37,0$ e $43,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente (remoções de 36,5 e 42,6%), sendo a maior dosagem que apresenta residuais com valores maiores que o LQ da curva analítica ($23,57 \mu\text{g L}^{-1}$). Já, com aplicação de 10 mg L^{-1} , os residuais são menores que o LQ da curva analítica, para ambos tempos de contato avaliados.

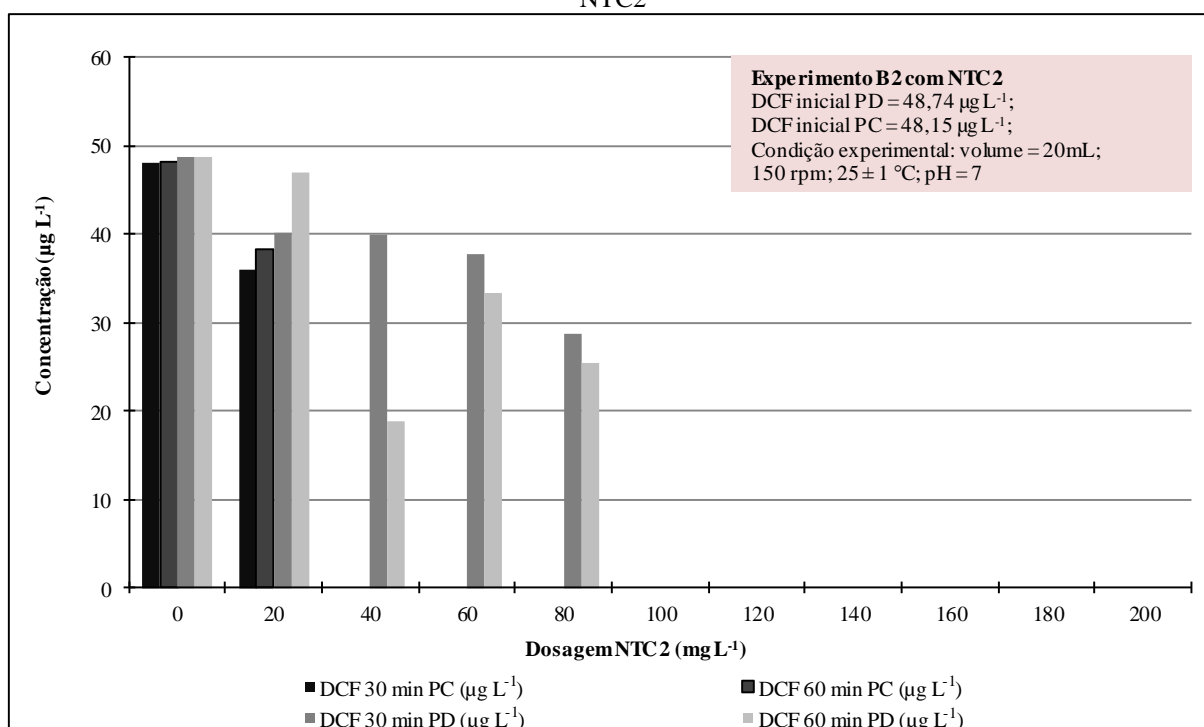
Figura 35 - Concentração residual de PD e PC de DCF para diferentes tempos de contato e dosagens de CAPs 5 e 16



Para remoção de PD com uso do CAP16 foi necessário o emprego de 20 mg L^{-1} para que os residuais no tempo de contato de 30 minutos fossem inferiores aos valores de LQ da curva analítica, entretanto, quando se observa o residual para o tempo de contato de 60 minutos foi necessária a aplicação de metade da dosagem de CAP16 (10 mg L^{-1}) para que os residuais fossem menores que os valores de LQ da curva analítica ($23,57 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

A Figura 36 apresenta as concentrações residuais de PD e PC de DCF com aplicação de diferentes dosagens de NTC2, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos.

Figura 36 - Concentração residual de PD e PC de DCF para diferentes tempo de contato e dosagens de NTC2



Com base na Figura 36, observa-se que a eficiência de remoção de DCF adicionado à água na forma de PD com NTC2 foi inferior à obtida com emprego de CAP16, uma vez que os residuais de DCF apresentam-se inferiores ao valor do LQ da curva analítica com emprego de 100 mg L^{-1} de NTC2, enquanto para o CAP16 foram necessários somente 20 mg L^{-1} .

Todavia, para remoção de PC, a aplicação de 20 mg L^{-1} de NTC2 resultou em concentrações menores que o LQ da curva analítica para ambos tempos de contato, indicando maior eficiência dos NTC para remoção de PC de DCF, diferindo do verificado no Experimento B1, no qual a remoção de PC foi menor quando comparada com a de PD. Isso

pode ter ocorrido devido a compostos presentes na matriz de água bruta que possam ter competido pelos sítios adsortivos.

Desta forma, pode-se concluir, de modo geral, que para remoção de DIU na forma de PD e PC a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP16 foi a selecionada para aplicação, tanto na captação de água bruta (tempo de contato de 60 minutos), quanto para aplicação após o processo de coagulação nas ETAs (tempo de contato de 30 minutos).

Para remoção de DCF, quando adicionado à água na forma de PD, apesar de serem selecionadas duas dosagens diferentes, para os tempos de contato testados (20 mg L⁻¹ para tempo de contato de 30 minutos e 10 mg L⁻¹ para tempo de contato de 60 minutos), foi adotada a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP16, visando a remoção adequada de DIU (composto que precisa de 20 mg L⁻¹ para obtenção de residuais abaixo do VMP estabelecido pela legislação). Já para remoção de DCF na forma de PC foi selecionada a dosagem de 10 mg L⁻¹ de CAP5 para ambos pontos de aplicação (captação e após a coagulação em ETA).

Quanto ao NTC2, devido aos elevados custos da aquisição de NM, associados as reduzidas eficiências de remoção dos compostos alvos obtidas nos experimentos B1 e B2, optou-se por não empregar o NTC2 nos experimentos de tratabilidade, sendo necessária a realização de estudos futuros sobre a otimização de sua aplicação no tratamento de águas.

5.2.3 Experimento B3 - Seleção do CAG

5.2.3.1 Determinação da porosidade dos CAGs

Para cálculo da vazão a ser utilizada nos experimentos com Filtros de CAG -FCAGs foi determinada a porosidade dos CAGs amostrados. A Tabela 25 apresenta os dados de peso específico seco, peso específico dos sólidos, índice de vazios e porosidade.

Tabela 25 - Valores de índices físicos e porosidades dos CAGs utilizados

Material	Peso específico seco - γ_d (g cm ⁻³)	Peso específico dos sólidos - γ_s (g cm ⁻³)	Índice de vazios - e	Porosidade n (%)
CAG 3	0,7	2,7	3,0	75,3
CAG 5	0,7	1,8	1,8	64,7
CAG 7*	0,5	1,7	2,6	72,1
CAG 8	0,6	1,7	1,9	65,9
CAG 9	0,6	1,7	1,9	67,1

Verificou-se que os valores de porosidade dos CAGs foram similares aos adotados por Kuroda (2006), Francisco (2016), Jurkevicz (2017) e Mello (2017), que com uso de

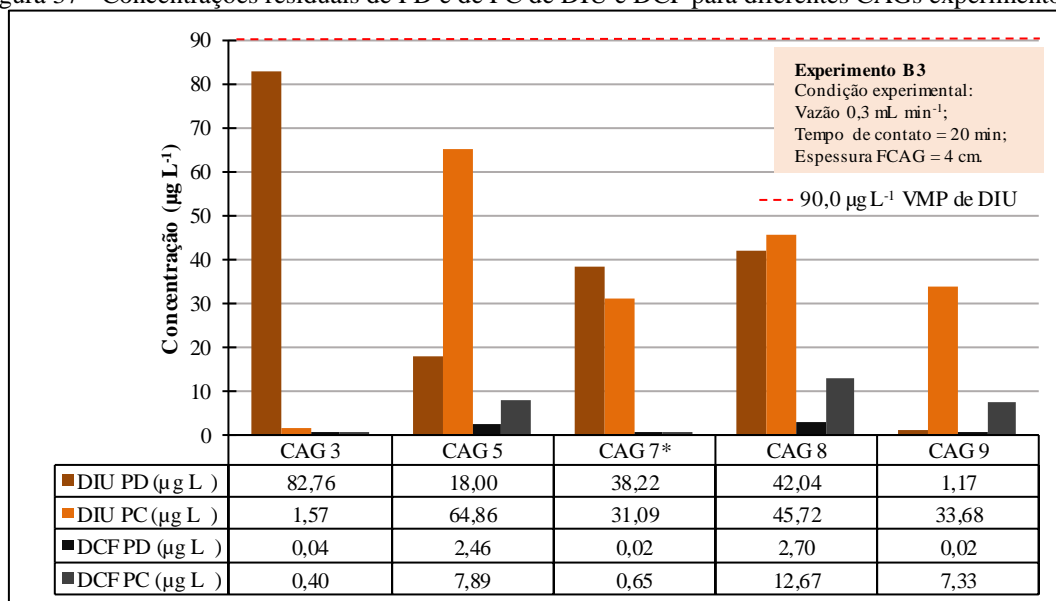
alguns dos mesmos carvões empregados nesse estudo adotaram para cálculo da vazão a porosidade média de 70%.

5.2.3.2 Seleção do CAG

Foram utilizadas as águas de estudo AE-5 e AE-6 (Tabela 23), compostas por água bruta do rio Tibagi fortificadas com PD e com PC, respectivamente, de DIU e DCF. A AE-5 fortificada com PD apresentou concentrações de 10.411,0 e 319,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para DIU e DCF, respectivamente ao passo que a AE-6 fortificada com PC, resultou nas concentrações de 44.704,0 e 1.257,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para DIU e DCF respectivamente.

A Figura 37 apresenta os resultados de concentração residual de DIU e DCF para ambas AEs após filtração/adsorção obtidos para cada amostra composta de cada filtro de CAG.

Figura 37 - Concentrações residuais de PD e de PC de DIU e DCF para diferentes CAGs experimento B3



Todos os CAGs apresentaram elevada remoção de DIU e DCF, tanto para PC quanto para PD. As remoções de PD e PC de DIU e DCF para todos os carvões empregados foram superiores a 99,15%, confirmando a elevada eficiência dos materiais.

Para as duas formas de DIU, (PD e PC), todos os CAGs foram capazes de produzir águas de acordo com o VMP do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

De forma geral, os valores da AE-6 (preparada com PCs) foram da ordem de 4 vezes

maiores que os da AE-5 (preparada com PDs) e conseqüentemente, os residuais de PCs resultaram superiores aos de PDs, especialmente para o DCF.

No entanto, a NBR 11834/1991 estipula limites mínimos de NI (600 mg g^{-1}) e IF ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) que carvões ativados, tanto pulverizados quanto granulares, devem possuir para serem aplicados no tratamento de água de abastecimento. Desta forma, o CAG3 com NI = 21 mg g^{-1} e IAM = 11 g L^{-1} , não é adequado para emprego em ETAs.

O CAG 3 apresentou os menores valores residuais de DIU e DCF para ambas AE, com exceção somente para condição DIU com PD. Logo apesar de os valores da AE-6 serem 4 vezes maiores que da AE-5, os residuais de PD substancialmente maiores, indicando maior eficiência na remoção de PC.

O CAG 7* de origem mineral, importado, com ativação química, tendo como matéria prima o carvão mineral, com NI = $1117,44 \text{ mg g}^{-1}$ e IAM = 199 mg g^{-1} apresentou elevadas remoções de DIU e DCF, com residuais de $38,22$ e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para AE - 5 (preparada com adição de PDs) e de $31,09$ e $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para AE - 6 (preparada com adição de PCs).

Não obstante, o CAG 9, nacional, vegetal de babaçu, com ativação física, com NI = $683,0 \text{ mg g}^{-1}$ e IAM = 51 mg g^{-1} apresentou também elevadas remoções de DIU e DCF, com residuais de $1,17$ e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para AE-5 (preparada com adição de PDs) e de $33,68$ e $7,33 \mu\text{g L}^{-1}$ para AE-6 (preparada com adição de PCs).

Assim como observado para a seleção de CAPs, o desempenho dos CAGs obtidos para adsorção de DIU e DCF não foram diretamente relacionados com os NI e IAM, visto que o CAG3 que possui os menores índices dentre todos os materiais, apresentou elevadas eficiências de remoção para quase todas as condições em que foi empregado.

A Tabela 26 apresenta a caracterização complementar dos carvões nacionais vegetais selecionados e do carvão importado de origem mineral, em relação às análises das áreas de superfícies específicas (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro para os CAGs de maior eficiência e pôde-se constatar que:

- CAG 7*: apresentou área de superfície específica (BET) total de $1021 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $807,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (79%). Do volume total de poros de $0,554 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 64% ($0,353 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $213,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (21%) e o volume específico de poros de $0,201 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (36%).
- CAG 9: apresentou área de superfície específica (BET) total de $726 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $703,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (97%). Do volume total de poros de $0,307 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 92% ($0,282 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $23,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (3%) e o volume específico de mesoporos de $0,025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (8%).

Tabela 26 - Caracterização complementar do CAG5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAG7*	CAG9
Área de superfície específica BET (m ² g ⁻¹)	Microporo	807,9 (79%)	703,0 (97%)
	Mesoporo	213,1 (21%)	23,0 (03%)
	Total	1021,0	726,0
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo total	0,341 (64%)	0,282 (92%)
	Mesoporo total	0,201 (36%)	0,025 (08%)
	Total	0,554	0,307

Fonte: Adaptado de Francisco (2016)

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

5.3 FASE C –EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG

Nos Experimentos C2, C3 e C4 foram utilizadas as águas de estudo AE-3 e AE-4 (mesmas utilizadas no Experimento B2), compostas por água bruta do rio Tibagi fortificadas com PD e com PC, respectivamente, de DIU e DCF. A AE-3 fortificada com PD apresentou concentrações de 1080,80 e 48,15 µg L⁻¹ para DIU e DCF, respectivamente, ao passo que a AE- 4 fortificada com PC, resultou nas concentrações de 1082,0 e 48,74 µg L⁻¹, para DIU e DCF, respectivamente.

5.3.1 Avaliação da presença de DIU e DCF na água do rio Tibagi

A Tabela 27 apresenta os resultados de avaliação da qualidade da água do rio Tibagi em relação à presença de DIU e DCF nas três coletas.

Tabela 27 -Concentração de DIU e DCF nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi

Compostos	Concentração (µg L ⁻¹)			VMP BRASIL (2017)** (µg L ⁻¹)
	Coleta I	Coleta II	Coleta III	
Diuron	1,88	1,94	ND*	90
Diclofenaco	1,34	0,81	0,01	-

* ND = não detectado; **VMP = Valor Máximo Permitido, Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017)

Nas coletas I e II as concentrações residuais de DIU foram mais elevadas e na coleta III o composto não foi detectado (valor menor que o LD), contrariando a literatura, uma vez que, os meses de novembro e dezembro correspondem aos períodos chuvosos e de plantio de soja, milho e trigo, principais culturas responsáveis pelo emprego de DIU (PARANÁ, 2013). Os trabalhos de Mello (2017) e Jurkevicz (2017), identificaram a presença de DIU na água do rio Tibagi com maiores concentrações no mês de dezembro com $5,2 \text{ ng L}^{-1}$.

As altas concentração de DIU nas águas das Coletas I e II pode ter ocorrido devido ao elevado consumo do composto no ano de 2018. Segundo o Relatório de Comercialização de Agrotóxicos publicado pelo IBAMA (2018), até outubro deste mesmo ano, somente no estado do Paraná haviam sido comercializadas 5,21 toneladas, indicando maior uso deste agrotóxico, quando comparado a anos anteriores, como em 2016, em que foram comercializadas 1,3 toneladas de DIU.

Quanto ao DCF, os dados indicam concentrações de até $1,34 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Coleta I), valor considerado alto quando comparado com trabalhos da literatura. Kramer (2015), identificou a presença de DCF, em águas superficiais de rios do Paraná, e observou concentrações de até 258 ng L^{-1} no rio Iguaçu. O autor afirma que a presença de altas concentrações de DCF depende principalmente das condições socioeconômicas da população, do consumo de anti-inflamatórios e da localização do ponto de coleta devido ao lançamento de efluentes de ETEs.

Apesar das concentrações de DIU detectadas serem menores que o VMP imposto pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), e do fato do DCF ainda não ser regulado por órgãos ambientais, tanto nos corpos hídricos, como na águas de abastecimento, fica evidente a importância do controle e monitoramento destes, bem como, da realização de investigações técnico-científicas acerca da remoção de DIU e DCF das águas de abastecimento, devido principalmente às características natas destes compostos, como: elevada estabilidade, associada aos riscos toxicológicos, efeitos acumulativos e sinérgicos ao meio ambiente.

5.3.2 Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi

Os diagramas de coagulação foram elaborados variando-se os valores de pH e dosagem de alumínio em relação à turbidez e cor aparente residuais do sobrenadante, obtidos para as velocidades de sedimentação de $1,0$ e $2,0 \text{ cm min}^{-1}$ (7 e 3,5 min, respectivamente), após a realização de ensaios em equipamento Jarteste simulando as etapas de Coagulação, Floculação e Sedimentação – CFS.

A Figura 39 e a Figura 39 apresentam os diagramas de coagulação para os parâmetros turbidez e cor aparente do sobrenadante, respectivamente, para condição experimental de velocidade de sedimentação de 2 cm min^{-1} .

Figura 38 - Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$

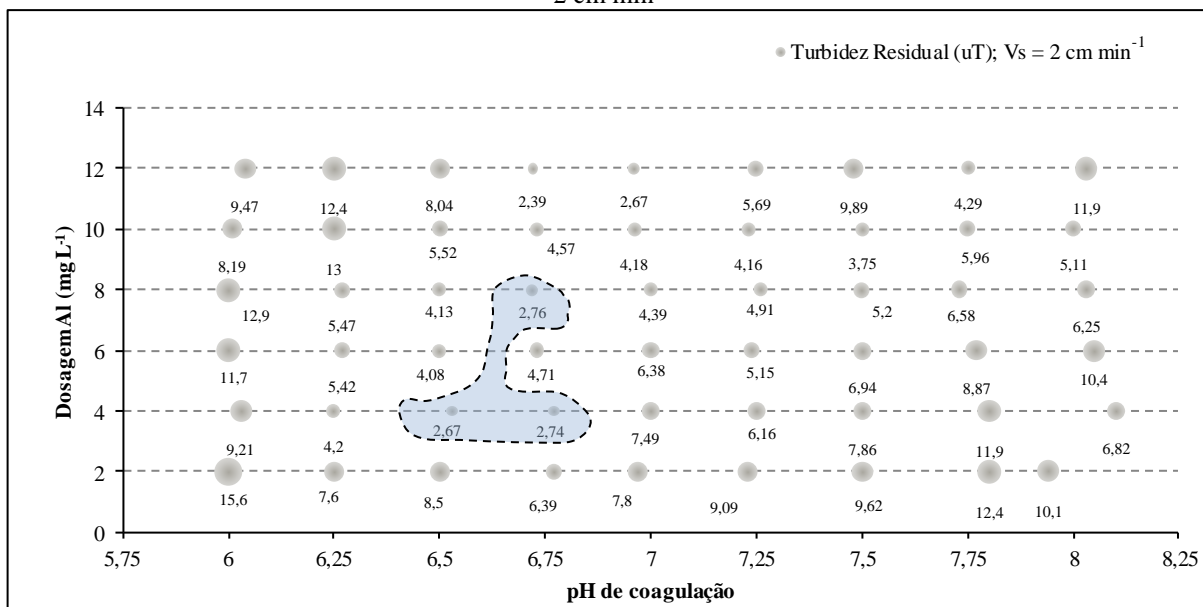
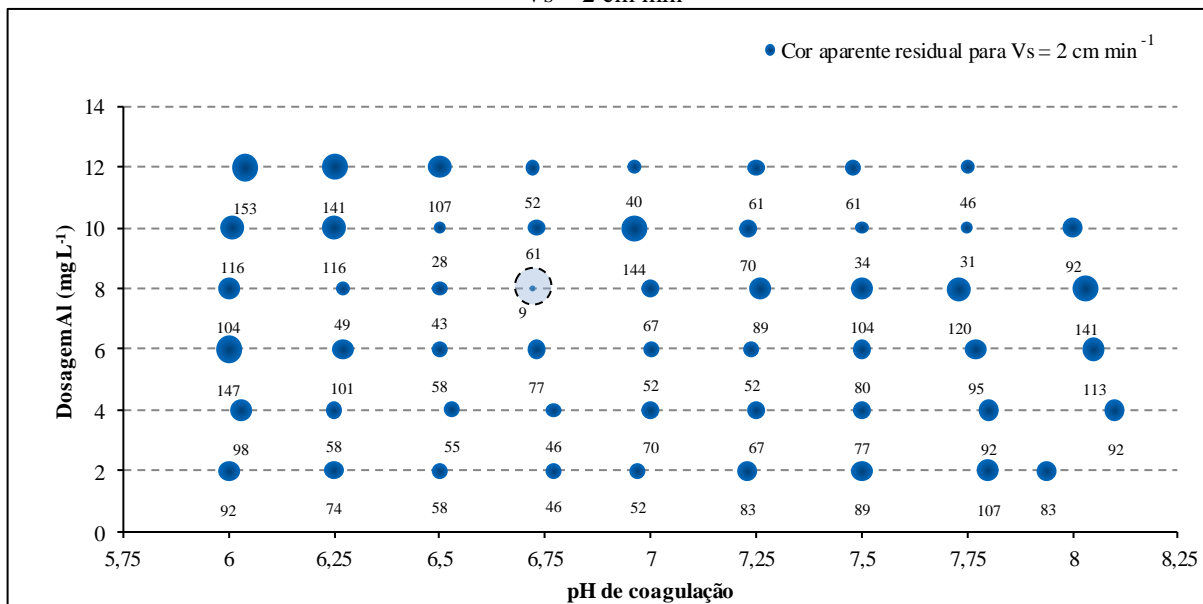


Figura 39 - Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$



Analisando os valores de turbidez residual pode-se verificar que a região em que se obteve os menores valores está compreendida entre o pH de 6,5 a 6,75, com Dose de

Alumínio – DA1 de 4 mg L⁻¹. Dentre estes, o ponto considerado como ótimo correspondeu ao pH de 6,53, no qual se obteve turbidez residual de 2,76 uT.

Quanto à cor aparente, apenas o pH de 6,7, com dosagem de alumínio de 8 mg L⁻¹ apresentou valor residual considerado baixo (9,0 uH) em relação aos demais pontos, que apresentam valores maiores que 30 uH.

A Figura 40 e a Figura 41 apresentam os diagramas de coagulação em relação aos valores residuais de turbidez e cor aparente para velocidade de sedimentação de 1 cm min⁻¹.

Figura 40 - Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para Vs = 1 cm min⁻¹

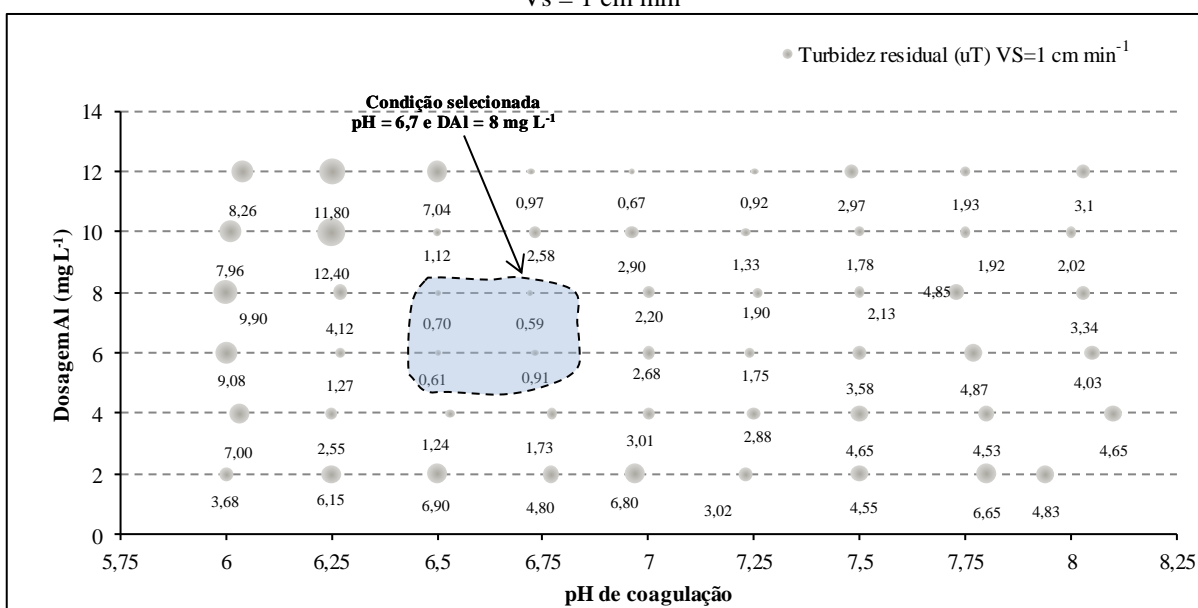
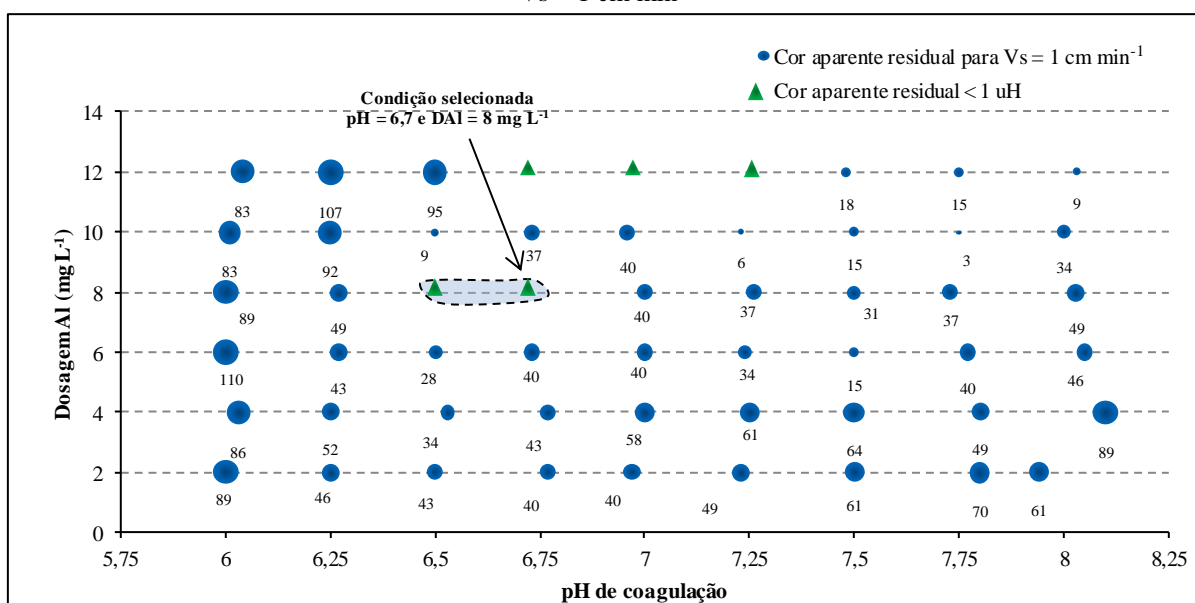


Figura 41 - Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para Vs = 1 cm min⁻¹



Na Figura 40, pode-se verificar que dosagens de alumínio de 6 e 8 mg L⁻¹ e pH entre 6,5 e 6,75, apresentam valores de turbidez inferiores a 1 uT. Dentre estes foi selecionado o ponto com pH de 6,7 e DAI de 8 mg L⁻¹, no qual o residual de turbidez foi de 0,59 uT, menor valor dentre todos.

Ademais, para a DAI de 12 mg L⁻¹ e pHs de 6,75 e 7,25, os valores residuais de turbidez também foram menores que 1 uT, todavia não se justifica o emprego de dosagens maiores de coagulante para obtenção de resultados similares, visto que a concentração residual de alumínio na água de abastecimento, que segundo o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), não deve ultrapassar 0,2 mg L⁻¹. O residual de alumínio em águas tratadas vêm sendo relacionado a problemas neurológicos de saúde da população como encefalopatias graves e até mesmo com a incidência em casos de Alzheimer (FREITAS et al., 2001).

Na Figura 41 pode-se observar que os menores valores de cor aparente do sobrenadante foram obtidos para as mesmas faixas de pH (6,5 e 6,75) e DAI (8 e 12 mg L⁻¹), discutidas na Figura 40, desta forma o ponto selecionado foi DAI de 8 mg L⁻¹ e pH de coagulação de 6,7.

Mello (2017) realizou experimento de tratamento por ciclo completo com associação de CAP e CAG para remoção de atrazina e simazina da água do rio Tibagi, utilizando o PAC como coagulante e obteve como condição ótima com DAI de 8 mg L⁻¹ de Al e pH de 6,3, condições similares a deste trabalho. No entanto, deve-se considerar que devido a sazonalidade do clima as condições da água de um mesmo manancial variam podendo conferir resultados de condições ótimas de coagulação divergentes.

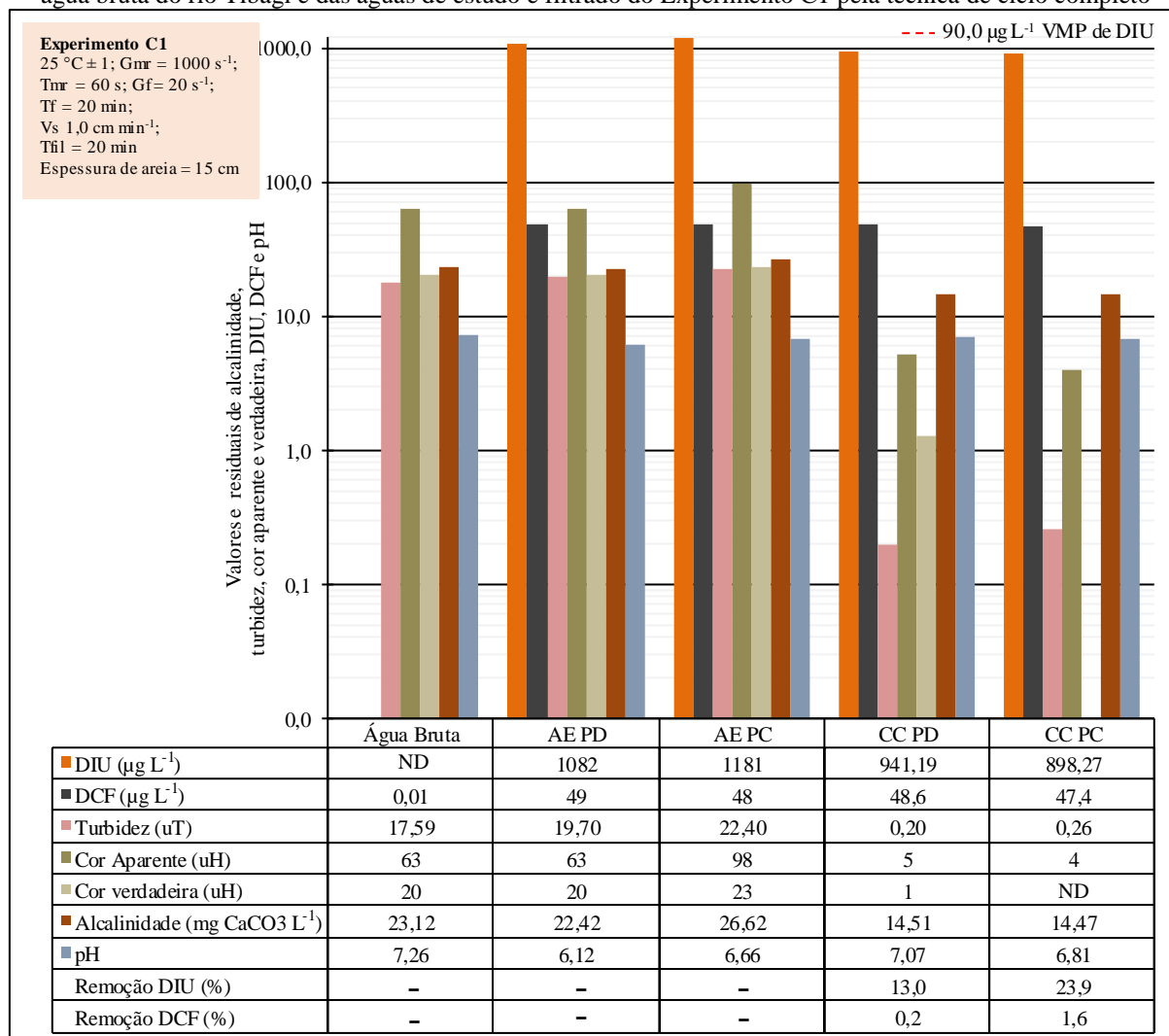
Logo, a condição de coagulação selecionada para os experimentos de tratabilidade foi: DAI = 8 mg L⁻¹; pH = 6,7.

5.3.3 Experimento C1 - Avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo

Para simulação do tratamento por Ciclo Completo - CC, primeiramente foi confirmada a condição de coagulação a ser aplicada, empregando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, visando verificar se os microcontaminantes interfeririam na eficiência (DAI de 8 mg L⁻¹ e pH de coagulação de 6,7). Constatou-se que a adição de PC e PD de DIU e DCF nas AE-3 e AE-4 não interferiu nas condições de coagulação determinadas.

Posteriormente foi realizado o experimento de ciclo completo com águas de estudo AE-3 e AE-4 (Tabela 23) fortificadas com comercial – CC PC e padrão – CC PD de DIU e DCF, conforme as concentrações apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU, DCF e pH da água bruta do rio Tibagi e das águas de estudo e filtrado do Experimento C1 pela técnica de ciclo completo



CC PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; CC PD = Ciclo completo com água de estudo com PD; ND = Não detectado.

Para a turbidez, observou-se valores residuais de 0,26 uT para CC PC e 0,20 uT para CC PD, correspondendo a remoções de 98,8 e 98,7%, respectivamente. Para cor aparente, os valores residuais também foram significativamente reduzidos com emprego da técnica de CC, com remoções de 96,0 e 91,8% para as condições CC PC e CC PD, respectivamente. Em relação à cor verdadeira, os valores residuais foram abaixo do limite de detecção (1 uH) para a condição CC PC, já para o tratamento CC PD, verificou-se valor residual de 1 uH, correspondendo à remoção de 93,8 %. Logo, pode-se concluir que o tratamento por ciclo

completo foi eficiente na remoção de sólidos suspensos e dissolvidos de ambas águas de estudo.

Ademais, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), indica que o Valor Máximo Permitido - VMP de turbidez de efluentes do tratamento de ciclo completo com filtração rápida é de 0,5 uT em 95% das amostras analisadas, para cor aparente o VMP é de 15 uH, além disso, a legislação vigente recomenda que os valores de pH para águas potáveis sejam mantidos entre 6,5 e 9, limites estes atendidos no tratamento empregado.

As concentrações residuais de DIU para CC PC e CC PD foram 898,27 e 941,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, correspondentes a remoções de 23,9 e 13,0 %. Esses resultados indicam que houve maior eficiência de remoção de PC pela técnica de CC, contudo os valores residuais para ambas as condições são maiores que o VMP de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DIU, não atendendo aos requisitos estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

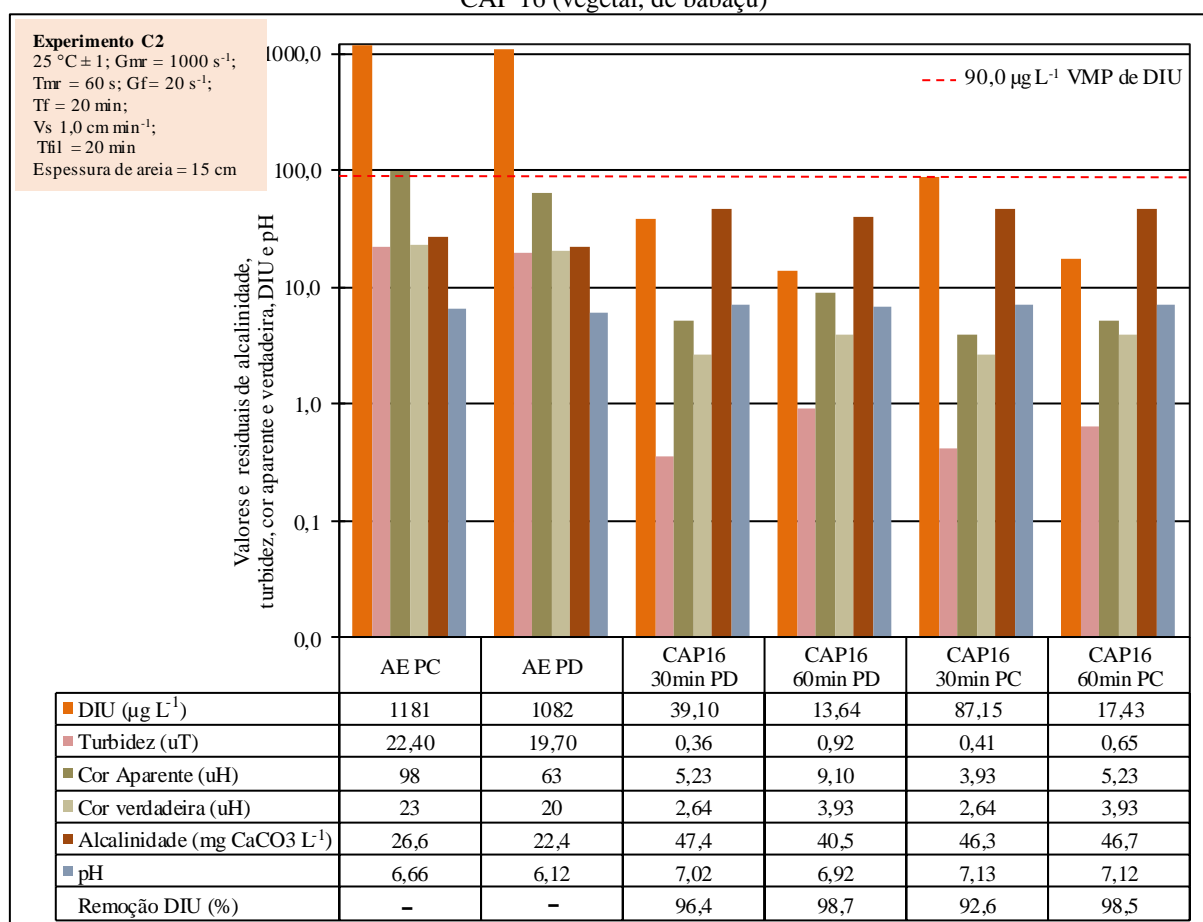
Jurkevicz (2017) verificou em seu estudo com água do rio Tibagi fortificada com PD de DIU, na concentração de 1049,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, que a técnica de ciclo completo atingiu remoção de 68,73%, produzindo residual de 328,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores consideravelmente maiores que os obtidos neste estudo. Já Paschoalato et al. (2009) utilizou água sintética com concentração 16,67 mg L^{-1} de DIU, obteve remoção de 5%. Voltan (2014) com água de estudo fortificada com PC de DIU, na concentração de 23,4 mg L^{-1} , obteve eficiência de remoção de 29%, valor similar ao obtido nesse estudo. Ademais, o autor complementa que a remoção de microcontaminantes como DIU, pela técnica de ciclo completo se dá provavelmente devido a adsorção dos mesmos em compostos presentes na água bruta, como matéria orgânica e argila, que ao serem removidas acabam consequentemente removendo uma pequena parte dos compostos dissolvidos presentes na água.

As remoções de DCF, foram menores que as de DIU, sendo 1,6 e 0,2 % para as condições CC PC e CC PD, respectivamente, indicando maior eficiência na remoção de PC. Estes resultados indicam que o emprego desta técnica para remoção deste composto é ineficaz. Os dados estão em concordância com o trabalho de Rigobelo (2012), que realizou experimento de ciclo completo com água subterrânea com concentração inicial de 1024,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DCF e constatou que não houve nenhuma remoção com emprego da técnica.

5.3.4 Experimento C2 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados

O Experimento C2 foi realizado com uso das AE-3 e AE-4 (mesma utilizada nos experimentos B2 e C1, Tabela 23) simulando o tratamento de água por ciclo completo com adsorção com CAP16 ((vegetal de babaçu) selecionado no Experimento B1). Foram empregadas as dosagens selecionadas de 20 mg L^{-1} do adsorvente para tempo de contato de 30 minutos (suspensão aplicada 60 segundos após a coagulação) e 60 minutos (simulado aplicação dos CAPs na captação de água bruta), condições definidas no Experimento B2. Os resultados de remoção de DIU com emprego de CAP16 estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU e pH da água pós tratamento ciclo completo e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 16 (vegetal, de babaçu)



No tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAP16, com dosagem de 20 mg L^{-1} no tempo de contato de 30 min, foram obtidas elevadas remoções de turbidez, com valores residuais menores que o VMP ($0,5 \text{ uT}$ para filtração rápida), imposto pelo Anexo

XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), para as águas fortificadas com DIU, nas formas de PD e PC.

Entretanto, para o tempo de contato de 60 minutos, houve aumento nos valores de turbidez em comparação com o efluente do tratamento com CC sem associação à adsorção (Figura 42) em CAP16 (Experimento C1, (0,20 e 0,26 uT para PC e PD)), com residuais de 0,92 e 0,65 uT, para uso de CAP16 com PD e PC, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido ao maior tempo que as suspensões de carvão ficaram em contato com as AE, aumentando a dispersão de partículas menores do CAP16, e conseqüentemente a turbidez. Tais residuais não atendem ao VMP de 0,5 uT imposto pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Verificou-se que os valores de alcalinidade obtidos após tratamento com ciclo completo e adsorção em CAP16 apresentam aumento em comparação com os efluentes da técnica de CC sem adsorção em CAP (Experimento C2), isso pode ter ocorrido devido a suspensão estoque ter sido preparada com tampão Sorensen com pH = 7, que tende a conferir maior resistência ao meio acerca da variação de pH. Essa constatação é corroborada com os valores de pH obtidos que apresentam aumento com aplicação dos adsorventes. Apesar disso, os valores de pH atendem a faixa estabelecida pela legislação vigente de entre 6,5 e 9.

As remoções de PD e PC de DIU para CAP16 produziu água que atende ao VMP de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ imposto pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), para todas as condições em que foi aplicado.

Para a água fortificada com DIU na forma de PD nos tempos de contato de 30 e 60 minutos, os valores residuais obtidos com uso de CAP16 foram 39,10 e 13,64 $\mu\text{g L}^{-1}$, com remoções de 96,39 e 98,74%, respectivamente. Com água fortificada com DIU na forma de PC, as concentrações residuais de DIU foram de 87,15 e 17,43 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, correspondendo a remoções de 92,6, e 98,5 %, respectivamente. Indicando maior eficiência na remoção de PD, com emprego de CAP16, assim como verificado no Experimento B2.

As concentrações residuais verificadas com emprego de tempo de contato de 60 minutos, são 65 e 80% inferiores às observadas para o tempo de contato de 30 minutos, para PD e PC de DIU, indicando que a aplicação do carvão no ponto de coleta da água bruta acarreta em maiores remoções, devido ao maior tempo de contato. Mello (2017), afirma que a aplicação de carvão no ponto de captação é mais indicada, visto que esta alternativa requer menor dosagem de carvão além de resultar nas maiores eficiências de remoção.

Boas eficiências de remoção de DIU com CAP de babaçu vem sendo relatadas pela

literatura. Voltan (2014) avaliou a remoção de PC de DIU e Hexazinona, com AE com concentração inicial de 23,4 e 6,6 mg L⁻¹, com uso de 250 mg L⁻¹ de carvão ativado de babaçu e obteve remoções superiores a 98%, com tempo de contato de 30 minutos, aplicado imediatamente após a coagulação. Em concordância com o autor, Paschoalato et al. (2008), utilizaram concentrações de 16,67 e 5,43 mg L⁻¹ de DIU e hexazinona em água subterrânea, em experimento de simulação de ciclo completo, e obtiveram remoções da ordem de 97% com emprego também de 250 mg L⁻¹ de carvão de babaçu. Já Jurkevicz (2017), avaliou a remoção de DIU da água do rio Tibagi (concentração inicial = 1049,0 µg L⁻¹), com uso do CAP5, e dosagem de 40 mg L⁻¹ com tempo de contato de 60 minutos, na qual esta condição foi capaz de produzir água com concentração residual de 15,2 µg L⁻¹, valor menor que o VMP de DIU em águas de abastecimento.

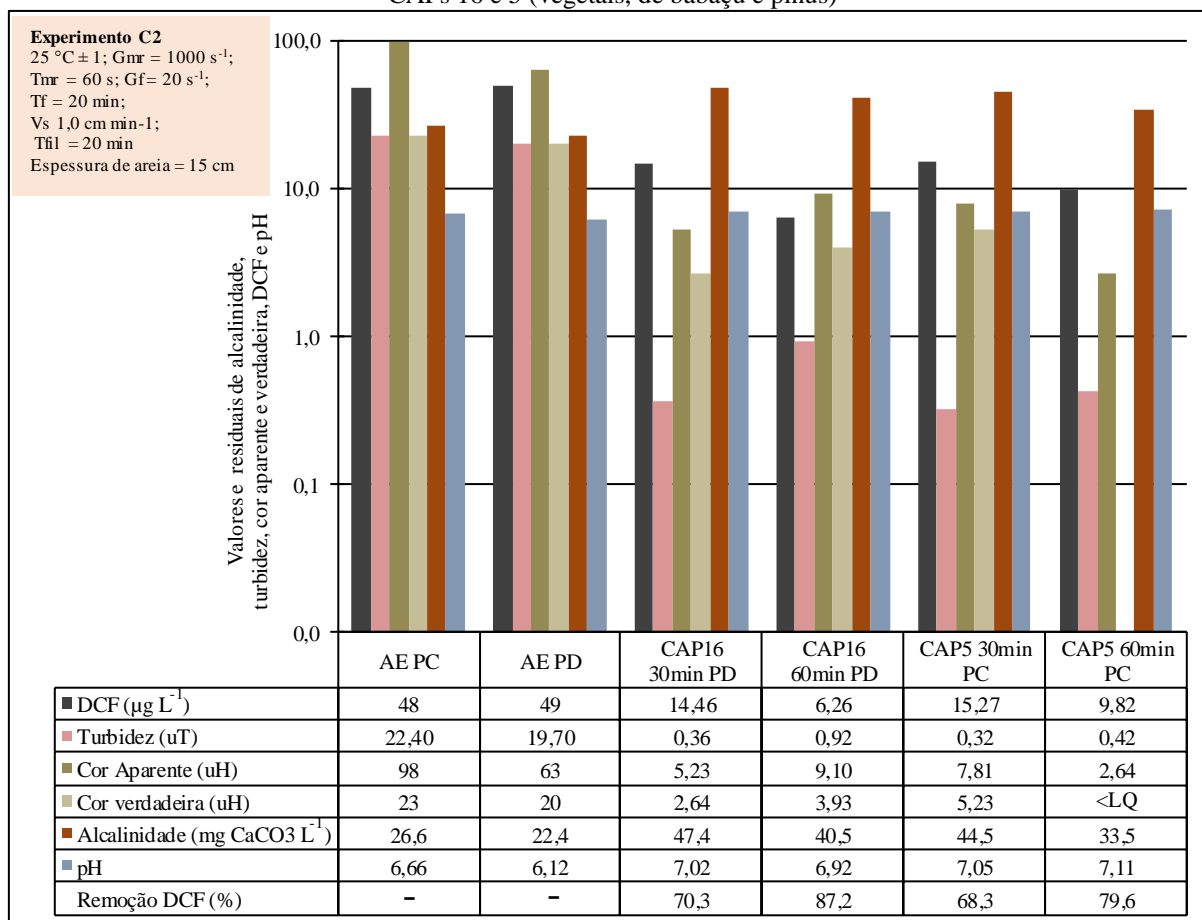
O Experimento C2 para remoção de DCF nas formas de PD e PC foi realizado simulando o tratamento de água por ciclo completo com adsorção com CAPs 5 e 16 (selecionados no Experimento B1). Foram empregadas as dosagens selecionadas de 20 mg L⁻¹ de CAP16 para remoção de PD e 10 mg L⁻¹ de CAP5 para remoção de PC, o experimento foi realizado com emprego de dois tempos de contato, 30 minutos (suspensão aplicada 60 segundos após a coagulação) e 60 minutos (simulado aplicação dos CAPs na captação de água bruta), condições definidas no Experimento B2.

A remoção de DCF foi avaliada com os CAPs 16 e 5 (carvão nacional de origem vegetal de babaçu e carvão nacional de origem vegetal de pinus), os resultados estão apresentados na Figura 44. Os resultados dos parâmetros turbidez, alcalinidade, cor verdadeira e aparente, e pH, das condições de aplicação de CAP 16 com PD partilham dos mesmos resultados apresentados nesta água, na Figura 43.

Os residuais de turbidez obtidos com emprego do CAP5 na água com DCF adicionado na forma de PC foram de 0,32 e 0,42 uT, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente, atendendo ao VMP de 0,5 uT imposto pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), ao contrário do CAP16 que para tempo de 60 minutos não atende aos requisitos da legislação. Isso pode ter ocorrido devido a concentração aplicada de CAP5 (10 mg L⁻¹) ser metade da aplicada com CAP16 (10 mg L⁻¹).

Para cor verdadeira, o emprego de CAP5 no tempo de contato de 30 minutos apresenta residual maior (5,23 uH) que o de CAP16 (2,64 uH), entretanto, para tempo de contato de 60 minutos o residual obtido com CAP5 foi menor que o LQ do método de cor (1 uH).

Figura 44 - Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DCF e pH da água pós tratamento ciclo completo e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAPs 16 e 5 (vegetais, de babaçu e pinus)



Os valores de alcalinidade, após o tratamento com CAP5, apresentam o mesmo comportamento verificado com os outros CAPs, devido provavelmente, às suspensões serem preparadas com tampão de fosfato Sorensem. Logo, quanto a turbidez, cor, alcalinidade e pH constatou-se que o emprego de CAP5, em todas as condições experimentais avaliadas, atende aos requisitos impostos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Tratando-se da remoção de DCF, na forma de PD, observa-se que os valores residuais obtidos com CAP16 foram de 14,46 e 6,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondendo a remoções de 70,33 e 87,16%, nos tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Enquanto na forma de PC, os residuais obtidos foram de 15,27 e 9,82 $\mu\text{g L}^{-1}$ para CAP5 nos tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Desta forma, pode-se concluir que o emprego de CAPs 5 e 16 na captação de água bruta é mais eficiente na remoção de DCF, tanto na forma de PD, quanto na forma de PC, indicando que apesar de haver maior competição pelos sítios adsorptivos, devido aos diversos compostos presentes na matriz de água bruta, o aumento do

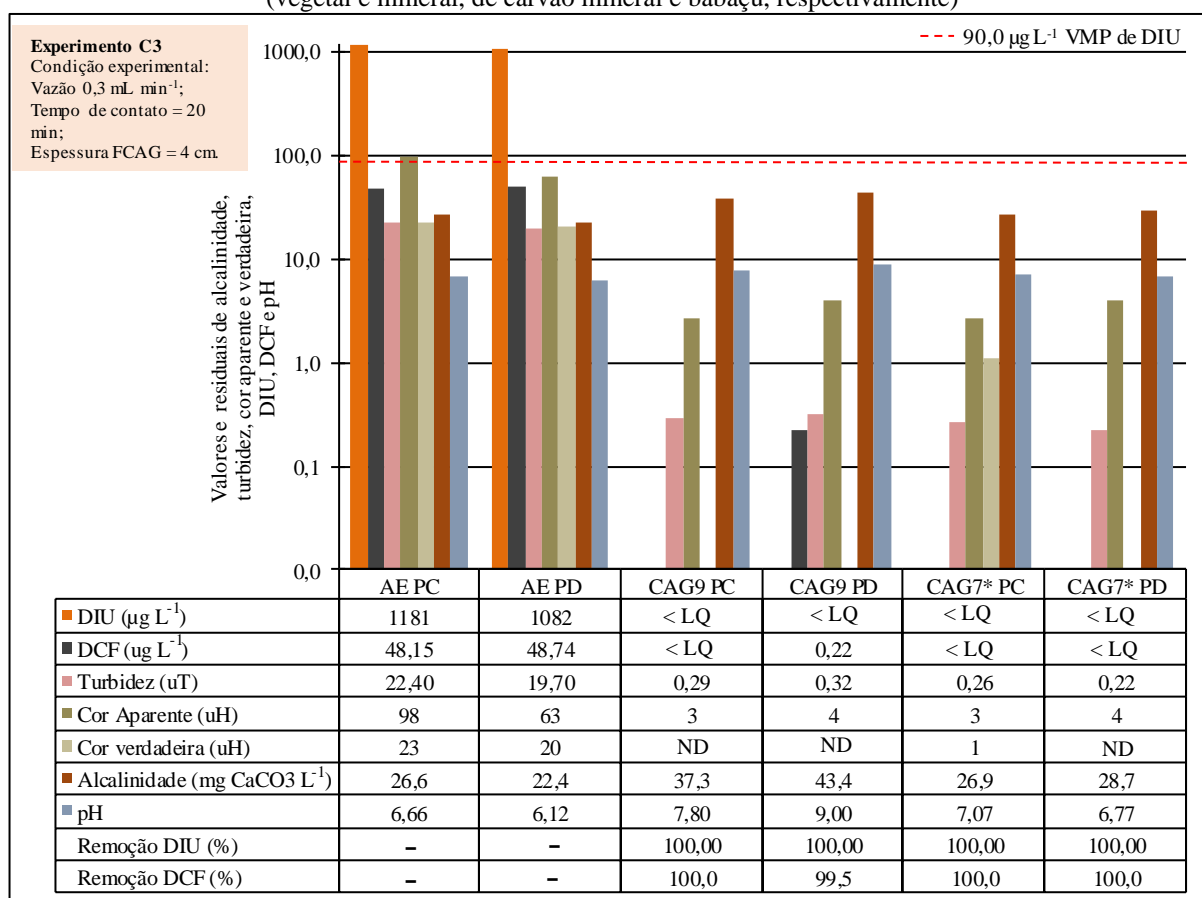
tempo de contato influencia positivamente na remoção do composto.

Os valores de remoção obtidos com CAP5, são maiores que o apresentado por Lima (2014), que avaliou a remoção de DCF de água superficial fortificada com $6,92 \mu\text{g L}^{-1}$, com uso de carvão vegetal, de matéria prima pinus e dosagem de 10 mg L^{-1} , na qual a remoção foi de apenas 15%, em média.

5.3.5 Experimento C3 - Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados

Neste experimento, os efluentes do tratamento por ciclo completo, com DIU e DCF adicionados nas formas de PC e PD, foram utilizadas no sistema de filtração/adsorção com CAG7* (mineral, de carvão mineral) e CAG9 (vegetal, de babaçu). Os resultados deste experimento estão apresentados na Figura 45.

Figura 45 - Valor e concentração residual de turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, DIU, DCF e pH das águas de estudo e do efluente do Experimento C3, de ciclo completo associado a adsorção em CAGs 9 e 7* (vegetal e mineral, de carvão mineral e babaçu, respectivamente)



ND = Não Detectado; <LQ = Menor limite de quantificação para FC de 500 vezes ($33,15 \text{ ng L}^{-1}$)

No tratamento por ciclo completo associado a adsorção em CAG, os valores residuais de turbidez, cor aparente e verdadeira se mantiveram similares aos obtidos com tratamento por ciclo completo. Verificou-se que houve elevação dos valores de pH, devido provavelmente, aos próprios resquícios que os CAGs possam ter liberado na água, consequentemente, aumentando os valores de pH e alcalinidade.

Em todas as condições empregadas, os valores residuais de DIU na forma de PC e PD foram menores que o LQ do método ($33,15 \text{ ng L}^{-1}$) para um fator de concentração de 500 vezes, indicando que somente traços do composto permaneceram na água, com remoção considerada de 100%.

Para DCF, somente a condição experimental com emprego de CAG9, com composto na forma de PD, obteve um residual de $0,22 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, indicando uma remoção de 99,6%. Estes altos valores de remoção de microcontaminantes com emprego de adsorção por CAG, estão coerentes com o apresentado na literatura. Jurkevicz (2017) avaliou a remoção de DIU da água do rio Tibagi, por ciclo completo associado com a adsorção em CAG5, com água de estudo com concentração inicial de $1049,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e obteve valor residual de 200 ng L^{-1} , correspondendo a uma remoção de 99,98%. Já Voltan (2014), verificou para águas sintéticas com PC de DIU, com concentração de $23,4 \text{ mg L}^{-1}$, que o CAG de babaçu associado ao ciclo completo, apresentou valores residuais de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU e remoção de 99,96%.

Lima (2014) realizou um estudo acerca da remoção de fármacos em águas superficiais, por tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAG vegetal, oriundo da casca do coco de dendê e CAG mineral proveniente de betume. Com concentração inicial de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, foram obtidas remoções de 100% para CAG mineral e 64,10% para CAG vegetal, corroborando a maior eficiência de CAG mineral para remoção de DCF.

Os resultados obtidos neste Experimento condizem com a literatura, com as concentrações de DIU nulas, atendendo aos limites impostos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), e com remoções superiores a 99,6 % de DCF. Desta forma, pode-se considerar que a associação da adsorção em CAGs 7* e 9 é eficiente na remoção de PD e PC de DIU e DCF, respectivamente em águas de abastecimento, sendo indicado o emprego de CAG9 (vegetal, de babaçu), devido a facilidade de aquisição e menores custos, quando comparado à obtenção de carvões importados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de análise quali-quantitativo desenvolvido e validado foi uma ferramenta fundamental para a viabilização deste trabalho, por possibilitar, após preparo da amostra, a análise simultânea de vários analitos com linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, especificidade/seletividade e efeito matriz adequados, mediante uso de pequeno volume de amostra e tempo reduzido de análise.

Apesar do pequeno tamanho das moléculas de DIU e DCF, pode-se constatar que a seleção dos carvões não foi norteadada pela presença de maior volume de microporos. Assim, tanto os carvões com maior porcentagem de microporos, quanto de mesoporos mostraram ser eficientes na remoção dos microcontaminantes estudados.

Os nanomateriais empregados na forma de suspensão durante a etapa de seleção e determinação das condições de aplicação, apresentaram baixas eficiências de remoção de DIU e DCF, nas formas de PD e PC, quando comparados aos resultados obtidos com CAPs e CAGs, evidenciando a necessidade de estudos complementares especialmente em relação ao modo de aplicação destes, conforme relatado por Tian et. al. (2012).

Os resultados obtidos durante os experimentos de tratabilidade, evidenciaram a importância da associação de técnicas complementares à tecnologia de tratamento por ciclo completo para remoção de microcontaminantes emergentes, de forma a produzir água com qualidade segura para consumo humano, conforme já relatado por Rigobelo (2012) e Jurkevicz (2017).

Considerando as condições reais de tratamento de águas a alternativa técnica de maior eficiência correspondeu à associação de CAG ao tratamento por ciclo completo, com remoções superiores a 99,6%, para todas as condições em que foi aplicada.

Por outro lado, a aplicação de CAPs 5 ou 16 no ponto de captação da água bruta mostrou ser uma opção técnica viável e alternativa ao pós-tratamento com CAG, uma vez que apresentou eficiências aceitáveis de remoção de DIU e DCF (nas formas de PD e PC) com menores dosagens de CAP e conseqüentemente, menores custos.

Em todas as etapas do trabalho as remoções de DIU e DCF diferiram substancialmente em função das formas em que os analitos foram aplicados (PD e PC), evidenciando a necessidade de utilização de PC em pesquisas e especialmente, em investigações técnicas, visto que, esta é a forma predominantemente encontrada nos mananciais.

7 CONCLUSÕES

Para o método quali-quantitativo desenvolvido, pode-se concluir que:

- A linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 99,99% para a DIU e 99,73% para a DCF.
- Os valores de LQ (DIU = $5,52 \mu\text{g L}^{-1}$ e DCF = $23,57 \mu\text{g L}^{-1}$) indicaram que o método possui boa sensibilidade.
- Foram atingidas exatidão e precisão adequadas, sendo que as porcentagens de recuperação variaram de 91,6 a 101,2% para PD de DIU, 87,9 a 103,3% para PC de DIU; de 99,1 a 110,2 % para PD de DCF e 101,5 a 111,1 % para PC de DCF, com DPRs entre as medidas sempre inferiores a 28,63% (valor máximo determinado pela equação de Horwitz).
- O EM foi considerado satisfatório, e o método cromatográfico foi específico/seletivo para a DIU e DCF.

Sobre a seleção dos CAPs, NM e CAG, foi possível concluir que:

- Houve diferenças significativas em relação remoção de DIU e DCF nas suas formas de PD e PC, para os CAPs e NM testados, indicando provável interferência dos aditivos de solubilização e estabilização dos PCs na adsorção.
- Foi verificada maior remoção de PC de DIU com os CAPs, enquanto com os NMs a remoção de PD foi maior; Já para DCF tanto nos CAPs, quanto nos NMs as remoções de PD foram iguais ou maiores as de PC.
- Não houve correlação direta aceitável entre os residuais dos microcontaminantes de interesse e os NI e IAM dos CAPs utilizados.
- O desempenho dos 5 CAGs, nas condições experimentais deste trabalho, não dependeu do NI nem do IAM, pois todos eles, inclusive o CAG3, produzido a partir de osso, que possui NI = 21 mg g^{-1} e IAM = 11 g L^{-1} , foram capazes de adsorver quantidades substanciais dos compostos, chegando a concentrações residuais próximas de zero.

Para a água do rio Tibagi fortificada, com $1182,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU na forma de PD; $1181,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DIU na forma de PC; $49,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF na forma de PD e $48,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF na forma de PC, submetida aos experimentos de tratabilidade, concluiu-se que:

- O tratamento pela técnica de ciclo completo apresentou porcentagem de remoção de apenas 13,0 e 23,9 % para DIU nas formas de PD e PC, respectivamente; e 0,2 e 1,6%, para DCF nas formas de PD e PC, não produzindo água tratada com concentração residual de DIU, que atendesse ao VMP de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).
- O tratamento pela técnica de ciclo completo apresentou maiores eficiências de remoção de PC de DIU e DCF.
- Para remoção de DIU, o CAP 16, apresentou concentrações residuais inferiores ao VMP de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, imposto pela legislação vigente em ambos pontos de aplicação (captação de água (60min) e após a coagulação (30min)), sendo mais eficiente na remoção para PD.
- O CAP16 apresentou a melhor eficiência com tempo de contato de 60 minutos, com dosagem de 20 mg L^{-1} , para a qual foram obtidas concentrações residuais de 13,64 e $17,43 \mu\text{g L}^{-1}$ para PD e PC, respectivamente (98,7 e 98,5 % de remoção de PD e PC).
- Para remoção de DCF na forma de PD e PC, os CAPs 16 (20 mg L^{-1}) e 5 (10 mg L^{-1}) apresentaram eficiências satisfatórias, sendo a melhor condição de aplicação para ambas as formas de DCF, com tempo de contato de 60 minutos, para a qual foram obtidas concentrações residuais de 6,3 e $9,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para PD e PC, respectivamente, correspondendo à remoções de 87,2 e 79,6% de PD e PC, respectivamente.
- O tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em CAGs 9 e 7* foi eficiente para remoção de PD e PC de DIU e DCF apresentando os menores valores residuais obtidos neste trabalho, com remoções de 100% de DIU e acima de 99,6 % para DCF (residual de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$).

BIBLIOGRAFIA

- AL BAHRI, M. et al. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 348-356, 2012.
- AL-QAIM, Fouad Fadhil et al. Development of analytical method for detection of some pharmaceuticals in surface water. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 4, p. 609-616, 2013.
- 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-83cdae9d80c7a65>>. Acesso em: 15 de jul. 2017.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução no 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 02 jun. 2003.
- APHA; AWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. Washington, DC: **American Public Health Association**, American Water Works Association, Water Environment Federation 2012. 1496 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 11834, de 30 de agosto de 1991. **Carvão ativado pulverizado - Especificação**. Rio de Janeiro, 1991c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12073, de 30 de agosto de 1991. **Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1991a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12074, de 30 de agosto de 1991. **Carvão ativado pulverizado - Determinação do índice de fenol - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1991b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6508: **Massa específica dos Sólidos**. Rio de Janeiro, 1984.
- BAÇAOU, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 425-432, 2001.
- BHADRA, Biswa Nath; SEO, Pill Won; JHUNG, Sung Hwa. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27-34, 2016.
- BORBA, C. E. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BORGES, F. M. et al. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 21.out. 2003, Ouro Preto, MG. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2003. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ ENEGEP2003_TR0502_0601.pdf>. Acesso em: 18 maio 2018

BOTERO-COY, Ana María et al. An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. **Science of the total environment**, v. 642, p. 842-853, 2018.

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILO, A. Barra. Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 549-565, 2010.

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. 2018.

BRASIL. Decreto nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990. Regulamenta a Lei 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, 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. In: **Legislação federal de agrotóxicos e afins**. Brasília (DF): Ministério da Agricultura e do Abastecimento; 1998. p. 15-53.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. GABINETE DO MINISTRO. **Portaria de consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BRITTO, Fábio Brandão et al. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista ciência agrônômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

BRUNTON, Laurence L.; CHABNER, Bruce A.; KNOLLMANN, Björn C. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica de Goodman & Gilman-12**. AMGH Editora, 2012.

BUARQUE, FILIPE S. ; SOARES, C. M. F. ; MARQUES, M. N. ; CAVALCANTI, E. B. ; SOUZA, R. L. ; LIMA, A. S. . Monitoramento de Diuron e Atrazina na Bacia Hidrográfica do Rio Japarutuba. In: **3º Congresso Internacional da Água - RESAG**, 2018, Belo Horizonte. Contaminantes Ambientais, 2017. v. 1. p. 1-12.

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

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.

CANSADO, I. P. P. et al. Adsorption of MCPA, 2, 4-D and diuron onto activated carbons from wood composites. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 29, n. 1, p. e224-e228, 2017.

CARVALHO, Elton José Figueiredo de. Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico. 2009. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**.

CASTILLO, Ángel et al. Isotope pattern deconvolution-tandem mass spectrometry for the determination and confirmation of diclofenac in wastewaters. **Analytica chimica acta**, v. 765, p. 77-85, 2013.

CHEMINSKI, Thais et al. Preparação de nanomateriais derivados do óxido de grafeno, caracterização e sua aplicação na purificação de águas: Preparation of nanomaterials derived from graphene oxide, characterization and its application in water purification. 2018.

CHEN, Guang-Cai et al. Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead. **Journal of hazardous materials**, v. 188, n. 1-3, p. 156-163, 2011.

DA SILVA, Isabella R.; BARRETO, Pedro LM; BELLETTINI, Ismael C. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 5-9, 2013.

DE FRANCO, Marcela Andrea Espina et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145-154, 2018.

DENG, Jing et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. **Chemical engineering journal**, v. 193, p. 339-347, 2012.

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

DI BERNARDO DANTAS, A. et al. Removal of diuron and hexazinone from Guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011.

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

DI BERNARDO, Luiz; MINILLO, Alessandro; DANTAS, Angela Di B. Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento. **São Carlos: LDiBe**, v. 1, p. 536, 2010.

DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química. **Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos**, Monografía No. 26. 1983.

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

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

FONTECHA-CAMARA, M. A. et al. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. **Journal of hazardous materials**, v. 156, n. 1-3, p. 472-477, 2008.

FOUREAUX, Ana Flávia Souza et al. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 171-179, 2019.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.

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

FRANCO, Marcela Andrea Espina et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of cleaner production**, v. 181, p. 145-154, 2018.

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

FUKUMOTO, Amanda Alcaide Francisco; KURODA, Emília Kiyomi. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 295-304, 2019.

GAFFNEYA, Vanessa et al. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Quim. Nova**, v. 37, n. 1, p. S1-S5, 2014.

GARRISON, A. W. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. **Identification and analysis of organic pollutants in water**, 1976.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C.A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E.S. (Ed.) Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2004. p.57-87.

GERVAIS, G. et al. Ultra-pressure liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1202, n. 2, p. 163-172, 2008.

HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E.; GILMAN, A. G. Goodman & Gilman, As bases farmacológicas da terapêutica. **Rio de Janeiro: McGraw-Hill**, 2005. 1647 p.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-7, 2002.

HIEW, Billie Yan Zhang et al. Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2018.

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.

HU, Xiang; CHENG, Zhao. Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 9, p. 1551-1556, 2015.

HUANG, Q.; YU, Y.; TANG, C.; ZHANG, K.; CUI, J.; PENG, X. Occurrence and behavior of non-steroidal antiinflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 885-863, 2011.

HUANG, Qiuxin et al. Occurrence and behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 4, p. 855-863, 2011.

HYUNG, Hoon; KIM, Jae-Hong. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 12, p. 4416-4421, 2008.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacaode-grotoxicos#boletinsanuais>>. em: 16 nov. 2018.

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: 5 de jan. 2018.

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

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

IUPAC 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.

JARDIM, Wilson F. et al. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 3-8, 2012.

JARIA, G et al. Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge—A challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 393-400, 2019.

JURKEVICZ, Sarah S. Remoção de diuron e metolacoloro em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado. 120 p. 2017. **Dissertação (Mestrado em engenharia de edificações e saneamento)** – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KAR, Soumitra; BINDAL, R. C.; TEWARI, P. K. Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities. **Nano Today**, v. 7, n. 5, p. 385-389, 2012.

KARABELAS, Anastasios; PLAKAS, Konstantinos. Membrane treatment of potable water for pesticides removal. In: **Herbicides, theory and applications**. InTech, 2008.

KAWAHIGASHI, Flávia. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 2012. 154 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KÖCK-SCHULMEYER, Marianne et al. Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). **Chemosphere**, v. 215, p. 515-523, 2019.

KOLPIN, Dana W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KRAMER, Rafael Duarte et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

KÜMMERER, Klaus; HELMERS, Eckard. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 4, p. 573-577, 2000.

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

KUSTER, Marina et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of hydrology**, v. 358, n. 1-2, p. 112-123, 2008.

LAROUS, Soumaya; MENIAI, Abdeslam-Hassen. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380-10390, 2016.

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

LIMA, Diego Roberto Sousa et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, 2018.

LIMA, Lisandra. Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular. 2014. 78 f. **Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia**, 2014. Available at: <<http://hdl.handle.net/11449/126300>>.

LINDQVIST, Niina; TUHKANEN, Tuula; KRONBERG, Leif. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2219-2228, 2005.

LONAPPAN, L.; BRAR, S.K.; DAS, R.K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p.127–138, 2016.

MACHADO, Carla Rênes et al. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 4, 2015.

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

MARSH, Harry; REINOSO, Francisco Rodríguez. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MELO, Thais B. Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado. 164 pg 201.. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento)** – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

MILTNER, Richard J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **Journal-American Water Works Association**, v. 81, n. 1, p. 43-52, 1989.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, n. 137, p. 762-811, 2006.

MONCADA, Adriana. ENVIRONMENTAL FATE OF DIURON. **Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation**. Disponível em:< <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.433.9676&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 04 de set. 2018.

MONTAGNER, Cassiana C. et al. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668-6677, 2014.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2018.

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

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

MULROY, A. Monitoring and analysis of water and wastes. **Water Environmental & Technology**, v. 13, n. 2, p. 32-36, 2001.

NAGHIPOUR, Dariush et al. Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. **Data in brief**, v. 18, p. 1082-1087, 2018.

NETO, Maria de Lourdes Fernandes; SARCINELLI, Paula de Novaes. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

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

PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Introduction to Potable Water Treatment Processes. **School of Water Sciences Cranfield University**. Blackwell Publishing Ltd, UK. 2006. 190 p.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**, v. 34, n. 179, 2009.

PESCARA, Igor Cardoso et al. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014.

PETROVIĆ, Mira et al. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, n. 1-2, p. 1-14, 2005.

POGĂCEAN, Manuela Olga; HLIHOR, Raluca Maria; GAVRILESCU, Maria. Monitoring pesticides degradation in apple fruits and potential effects of residues on human health. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 22, n. 3, p. 171-182, 2014.

PROSAB - PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO. Volume 5. Água, remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. **Rede cooperativa de pesquisas**, Belo Horizonte, v.1, p. 20 - 25, 2009.

PYRZYNSKA, Krystyna. Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1407-1413, 2011.

RADJENOVIĆ, Jelena; PETROVIĆ, Mira; BARCELÓ, Damià. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1132-1144, 2007.

RASIL, 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. 2018.

REN, Xuemei et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 395-410, 2011.

RIBEIRO, M.L. Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas. 2002. 125 f. **Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental)** – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2002.

RIGOBELLO, E. S. Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água. 2012. **Tese de Doutorado (Doutorado em Química)**. Universidade de São Paulo, 2012.

RIGOTTO, Raquel Maria; ROCHA, Mayara Melo. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública Pesticide use in Brazil and problems for public health Uso de pesticidas em Brasil y los problemas para. **Cad. Saúde Pública**, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

ROMANO, Leilaine Elisa et al. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de diclofenaco em águas superficiais**. 2018.

ROSA, A. A. Pré-cloração associada à adsorção com carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado. 2008. **Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos**, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SANCHES, Sérgio Marcos et al. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003

SCOTT, K. Handbook of Industrial Membrane. First Edition. UK. **Elsevier Advanced Technology**, 1995. 945 p.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO – SEAB. **Acompanhamento da situação agropecuária no Paraná**. Curitiba: 2001. 92 p.

SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; HASSEMER, M. E. N. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxicos. **Saneamento Ambiental**, v. 1, n.101, p. 36- 40, 2004.

SGS - United States Geological Survey. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in **U.S. streams**. *USGS Fact Sheet FS-027-02*. 2002.

SPETH, Thomas F. Glyphosate removal from drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 6, p. 1139-1157, 1993.

SUO, Fengyue et al. Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal. **International journal of biological macromolecules**, v. 121, p. 806-813, 2019.

TAMBOSI, José Luiz et al. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. 2008.

TARLEY, César Ricardo Teixeira et al. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1-3, p. 256-262, 2009.

TAVAZZI, S. et al. Water Framework Directive. Watch List Method. **Analysis of Diclofenac in Water (In)**, 2014.

TCHIKUALA, Emilio; MOURÃO, Paulo; NABAIS, João. Valorisation of Natural Fibres from African Baobab Wastes by the Production of Activated Carbons for Adsorption of Diuron. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 399-407, 2017.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants as rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245-3260.

TIAN, Yuan et al. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 557-563, 2012.

TIWARI, Bhagyashree et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource technology**, v. 224, p. 1-12, 2017.

TODESCHINI, B.que et al. Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água no Rio Grande do Sul. 123 pg. 2013. **Dissertação de Mestrado Profissionalizante em Perícias Ambientais**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - 2013.

TONUCCI, M. H. et al. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. 107 pg 2014. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental**, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - 2014.

TUZEN, Mustafa; SAYGI, Kadriye O.; SOYLAK, Mustafa. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 632-639, 2008.

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES et al. Healthy people 2000: National health promotion and disease prevention objectives. In: **Healthy people 2000: National health promotion and disease prevention objectives**. US Government Printing Office, 1991.

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: 02 nov. 2018.

VALCÁRCEL, Y. et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river-and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1062-1071, 2011.

VICENTE, C.C.. Filtro Compósito Celulose/Nanotubo de Carbono ara a Remoção de Contaminantes. 38 pg. 2018. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina - 2018.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. **Environmental Technology**, v. 27, n. 2, p. 183-192, 2006.

VOLTAN, P. E. N. Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo. 286 f. 2014. **Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento – Escolha de Engenharia de São Carlos**. Universidade de São Paulo, São Carlos.

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.

WEBB, S.; TERNES, T. A.; GIBERT, M.; OLEJNICZAK, K. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 157-167, 2003.

WEIGEL, S.; BESTER, K.; HUHNERFUSS, H. New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 912, p. 151-161, 2001.

WESTERHOFF, Paul et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Atrazine in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Genebra: World Health Organization, 2003.

WILLE, Klaas et al. Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1797-1808, 2010.

WILLE, Klaas et al. Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1797-1808, 2010.

YIN, Hailong et al. Modeling of pollutant removal by powdered activated carbon in a raw water aqueduct. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 11, p. 16-28, 2016.