



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO FUKUMOTO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17 $\beta$ -ESTRADIOL,  
17 $\alpha$ - ETINILESTRADIOL E MICROCISTINAS EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO POR TRATAMENTO EM  
CICLO COMPLETO ASSOCIADO À ADSORÇÃO**

---

Londrina  
2020

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO FUKUMOTO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17 $\beta$ -ESTRADIOL,  
17 $\alpha$ - ETINILESTRADIOL E MICROCISTINAS EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO POR TRATAMENTO EM  
CICLO COMPLETO ASSOCIADO À ADSORÇÃO**

Tese 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 Doutor em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina  
2020

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

Francisco Fukumoto, Amanda Alcaide.

REMOÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17 $\beta$ -ESTRADIOL, 17 $\beta$ -  
ETINILESTRADIOL E MICROCISTINAS EM ÁGUAS PARA  
ABASTECIMENTO PÚBLICO POR TRATAMENTO EM CICLO COMPLETO  
ASSOCIADO À ADSORÇÃO / Amanda Alcaide Francisco Fukumoto. -  
Londrina, 2020.  
215 f.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Civil, 2020.

Inclui bibliografia.

1. Tratamento de água - Tese. 2. Agrotóxicos e hormônios - Tese. 3.  
Microcistinas - Tese. 4. Materiais adsorvedores - Tese. I. Kuroda, Emília Kiyomi .  
II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO FUKUMOTO

**REMOÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17 $\beta$ -ESTRADIOL,  
17 $\alpha$ - ETINILESTRADIOL E MICROCISTINAS EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO POR TRATAMENTO EM  
CICLO COMPLETO ASSOCIADO À ADSORÇÃO**

Tese 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 Doutor em Engenharia Civil.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo  
Professor titular aposentado da EESC - USP

---

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

Londrina, 07 de agosto de 2020

Aos meus pais Cida e Sergio e ao meu  
esposo Eduardo dedico este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela vida, saúde e, também, pelas graças conquistadas ao longo dos anos, dando-me sempre força e resiliência para continuar e perseguir novas metas.

Aos meus pais Cida e Sergio, pelos esforços desde o início da minha educação e do apoio incondicional. Agradeço, também, a toda minha família pelo carinho e companheirismo em todos os momentos.

Ao meu esposo e parceiro Eduardo Kenji, por compreender a minha rotina do laboratório, por ajudar nos experimentos, me acompanhar nas coletas noturnas, pela paciência quando eu precisei escrever a tese. Sem você estes quatro anos de doutorado teriam sido muito piores.

Aos melhores amigos da vida pela companhia, amizade, motivação, ajuda e desabafo durante as etapas de maior dificuldade, especialmente, a Mariana Sbizzaro, Edson Massi, Thayane Honorato, Rubiéli Saretto, Thais Nietto, Leo Silveira, Jéssica Biachini, Willian Machado, Bruna Fávaro e Nathália Zancarli.

À minha orientadora Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda pela orientação, pela amizade, por compartilhar seus conhecimentos e experiências e por sua dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do programa de Pós Graduação em Engenharia Civil pela auxílio e ensinamentos durante as aulas e experimentos realizados.

A minha dupla de experimentos e “perrengues” José Augusto A. Pimenta, porque tudo que podia dar errado deu. Muito obrigada parceria nos experimentos e análises, paciência e companheirismo, e principalmente pela amizade nesses três anos!

Aos meus amigos do grupo de pesquisa “microcontaminantes” José Augusto, Emily Giany, Renan Galvão, Rafael Henrique, Rafaela Kawata. Muito obrigada pela amizade, comidas, “memes” e risadas nesses anos que compartilhamos juntos!

A todos os amigos e colegas do Labtar: Priscila Borth, Jessica Klarosk, Thainara Fernandes, Adriana Zemiani, Isabela Sicchieri, Maurício Bortoloti, Tamiris Breda e Sergio Netto pela ajuda e amizade!

As amigas que fiz no laboratório: Aline Batista, Thais Borini, Mariane Libório, Josemarque da Rosa e Vilson Gomes.

À Ana Lucia de Souza M. Felício por todas as contribuições para o desenvolvimento deste trabalho, pelas conversas e amizade!

Ao Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy*, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão, por conceder a cepa de TAC-95, possibilitando a realização desse trabalho.

À Profa Dra Elisa Yoko Hirooka pelas oportunidades e auxílio constante.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava pelo auxílio e doação de nanotubos de carbono utilizados nesta pesquisa.

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

À empresa Tobasa Bioindustrial de Babaçu pelas doações de carvões ativados utilizados neste trabalho.

À empresa AlphaCarbo Industrial Ltda., em especial à Liliane Schier de Lima, pela auxílio nas análises das características dos carvões.

À empresa Kobra Indústria e Tecnologia, em especial ao Felipe Zanini, pelo auxílio na confecção dos elementod filtratantes de nanomateriais utilizados nesta pesquisa.

Aos técnicos de laboratório Sr. Carlos Alberto Duarte e ao Sr. Ivan Jorge Alves, pelo suporte e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro concedido aos projetos de pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

À Fundação Aráucaria pelos recursos financeiros concedidos ao grupo de pesquisa.

À todos que colaboraram para a realização dessa etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

**“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original”**  
*Albert Einstein*

FUKUMOTO, Amanda A. F. **Remoção de contaminantes em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção**. 2020. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

O despejo de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos corpos hídricos, favorece o surgimento de agrotóxicos e medicamentos, bem como o crescimento de cianobactérias potencialmente tóxicas, prejudicando a qualidade dos mananciais utilizados para abastecimento público. As estações de tratamento de água utilizam, em sua maioria, o tratamento por ciclo completo, composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração, que são ineficientes na remoção de agrotóxicos, hormônios e toxinas dissolvidas, como a atrazina – ATZ, simazina – SMZ, 17 $\beta$ -estradiol – E2, 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2 e microcistinas – MCs. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo associado ou não à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG e nanomateriais – NMs na remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs, adicionados nas formas de produto comercial – PC. Dos 16 CAPs, 8 NMs e 9 CAGs amostrados, selecionou-se os CAPs 5 (vegetal, de pinus), 8<sup>(\*)</sup> (mineral) e 16 (vegetal, de babaçu), os CAGs 5 (vegetal, de coco) e 7<sup>(\*)</sup>, e o nanotubo de carbono – NTC2 (sem modificação, *multiwall*) em suspensão, como adsorvedores de maior eficiência. 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<sup>-1</sup> e pH = 6,7). Nos ensaios de tratamento de água as amostras foram fortificadas com os contaminantes de interesse na forma de PC, resultando em concentrações de 46,7; 41,4, 44,4 e 12,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente. O tratamento pela técnica de ciclo completo com filtração em areia apresentou porcentagens de remoção de apenas 9,4; 5,8, 11,2 e 11,6% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, sendo ineficiente na remoção destes 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. Para remoção de ATZ, SMZ e MCs, foi empregado o CAP5, com dosagens de 60 e 40 mg L<sup>-1</sup>, e CAP16 com dosagem de 40 e 20 mg L<sup>-1</sup>. Estas condições apresentaram eficiências de remoção satisfatórias em ambos os pontos de aplicação, resultando em porcentagens de remoção superiores a 91,6% e 100% para ATZ, SMZ e MCs, respectivamente, e de 100% para o E2. Para o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, houve remoção superiores a 98,4% para todos os compostos de interesse, evidenciando a elevada eficiência deste pós-tratamento. Devido a baixa eficiência dos NMs em suspensão, os mesmos foram fixados em elementos filtrantes – EFs de polietileno, no qual os NMs de melhor desempenho foram o NTC1 e NTC3-O. Para o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em EF-NTC1 e EF-NTC3-O ocorreram remoções superiores a 79% para todos os compostos de interesse, apresentando eficiência satisfatória para este pós-tratamento. Além disso, os EFs apresentaram capacidade de reativação, podendo ser reutilizados novamente para adsorção dos contaminantes de interesse, após lavagem em NaOH (concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> e tempo de 3 horas).

**Palavras-chave:** tratamento de água; agrotóxicos; hormônios; microcistinas; materiais adsorvedores.

FUKUMOTO, Amanda A. F. **Removal of contaminants in waters by conventional treatment technique associated with adsorption.** 2020. 215 p. Thesis (Doctorate in Civil Engineering) - State University of Londrina, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

The discharge of domestic and industrial effluents, and agrochemical compounds in water bodies, enhance the presence of contaminants of emerging concern, such as pesticides and pharmaceuticals compounds, as well as the growth of potentially toxic cyanobacteria, degrading the quality of water resources used for public supply. Most water treatment plants use conventional treatment process, consisting of coagulation, flocculation, sedimentation, and filtration, which are inefficient in removing pesticides, hormones, and dissolved toxins, such as atrazine – ATZ, simazine – SMZ, 17 $\beta$ -estradiol – E2, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol – EE2 and microcystins – MCs. Therefore, this work aimed to evaluate the efficiency of treatment by complete cycle, associated and not with adsorption on pulverized activated carbon – CAP and granular – CAG and nanomaterials – NMs in the removal of ATZ, SMZ, E2 and MCs, added in the forms of commercial product - PC. Of the 16 CAPs, 8 NMs and 9 CAGs sampled, CAPs 5 (vegetable, pine), 8<sup>(\*)</sup> (mineral) and 16 (vegetable, babassu), CAGs 5 (vegetable, coconut) and 7<sup>(\*)</sup>, and the carbon nanotube - NTC2 (without modification, multiwall) in suspension, as the most efficient adsorbents in the selection experiments. Also, the application of NMs in suspension presented low efficiency compared to CAPs and CAGs. The coagulation condition was defined in coagulation, flocculation, and sedimentation tests, using polyaluminium chloride in a sample of water from the Tibagi river (aluminum dosage = 8 mg L<sup>-1</sup> and pH = 6.7). In the water treatment tests, the samples were contaminated with the compounds of interest in the form of PC, resulting in concentrations of 46.7; 41.4, 44.4, and 12.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  of ATZ, SMZ, E2, and MCs, respectively. The treatment using the complete cycle technique with sand filtration showed removal rates of only 9.4; 5.8, 11.2, and 11.6% for ATZ, SMZ, E2, and MCs, respectively, evidencing the inefficient of the technique in these compounds removal. CAPs were applied in two contact times, 30 minutes, simulating the application after coagulation in water treatment plants – WTP and 60 min simulating the application in the capitation of raw water. For removal of ATZ, SMZ, and MCs, CAP5 was used, with dosages of 60 and 40 mg L<sup>-1</sup>, and CAP16 with a dosage of 40 and 20 mg L<sup>-1</sup>. These conditions showed satisfactory removal efficiencies at both points of application, resulting in removal percentages greater than 91.6% and 100% for ATZ, SMZ, and MCs, respectively, and 100% for E2. For the complete cycle treatment associated with adsorption in CAGs 5 and 7<sup>(\*)</sup>, there was a removal greater than 98.4% for all compounds of interest, showing the high efficiency of this post-treatment. Due to the low efficiency of suspended NMs, they were fixed in filter elements – polyethylene EFs, in which the best performing NMs were NTC1 and NTC3-O. For the complete cycle treatment associated with adsorption in EF-NTC1 and EF-NTC3-O, removal of more than 79% occurred for all compounds of interest, with satisfactory efficiency for this post-treatment. Besides, the EFs showed reactivation capacity, which can be reused again for adsorption of the contaminants of interest, after washing in NaOH (concentration of 2.0 mg L<sup>-1</sup> and time of 3 hours).

**Keywords:** water treatment; pesticides; hormones; microcystins; adsorbing materials.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação toxicológica dos agrotóxicos conforme os efeitos à saúde humana .....	35
<b>Tabela 2</b> – Características físico-químicas da ATZ .....	37
<b>Tabela 3</b> – Características físico-químicas da SMZ.....	39
<b>Tabela 4</b> – Características físico-químicas do E2 .....	41
<b>Tabela 5</b> – Características físico-químicas do EE2.....	42
<b>Tabela 6</b> – Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas na remoção de contaminantes e os percentuais de remoção de cada tratamento. ....	47
<b>Tabela 7</b> – Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade.....	52
<b>Tabela 8</b> – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação.....	54
<b>Tabela 9</b> – Vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água. ....	56
<b>Tabela 10</b> – Valores máximos permitidos – VMP para os contaminantes de interesse em águas superficiais e tratadas .....	59
<b>Tabela 11</b> – Experimentos e características das AEs com as respectivas concentrações teóricas dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC .....	63
<b>Tabela 12</b> – Gradiente de fase móvel para análise de ATZ e SMZ no UPLC–MS/MS .....	66
<b>Tabela 13</b> – Gradiente de fase móvel para análise de E2 e EE2 no UPLC–MS/MS .....	66
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros cromatográficos empregados para ATZ, SMZ, E2 e EE2 no MRM do UPLC–MS/MS .....	67
<b>Tabela 15</b> – Condições experimentais de secagem e resuspensão utilizadas no teste para preparação de amostras .....	69
<b>Tabela 16</b> – Gradiente de fase móvel para análise de MC-LR no UPLC–MS/MS.....	75
<b>Tabela 17</b> – Caracterização dos CAPs e CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM.....	78
<b>Tabela 18</b> – Caracterização dos nanomateriais em relação ao material, tipo de tratamento, número de camadas, diâmetro de poros e distribuição de comprimento .....	79

<b>Tabela 19</b> – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade .....	89
<b>Tabela 20</b> – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarteste .....	90
<b>Tabela 21</b> – Experimentos e características das AEs com as respectivas concentrações teóricas dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC .....	99
<b>Tabela 22</b> – Parâmetros obtidos para as curvas analíticas de ATZ, SMZ, E2 e EE2 .....	103
<b>Tabela 23</b> – Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise para ATZ, SMZ, E2 e EE2.....	104
<b>Tabela 24</b> – Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise para ATZ, SMZ, E2 e EE2.....	105
<b>Tabela 25</b> – Valores de DPR das curvas analíticas de ATZ, SMZ e E2 e EE2 e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e inter-corrída) .....	106
<b>Tabela 26</b> – Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de ATZ, SMZ, E2 e EE2 em diferentes matrizes.....	109
<b>Tabela 27</b> – Caracterização complementar do CAP5, CAP8 <sup>(*)</sup> e CAP16 em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	125
<b>Tabela 28</b> – Condições de adsorção selecionadas para os CAPs a serem empregadas em associação ao tratamento por ciclo completo no Experimento C2.....	136
<b>Tabela 29</b> – Valores de índices físicos e porosidades dos CAGs utilizados.....	137
<b>Tabela 30</b> – Caracterização complementar do CAG5 e CAG7 <sup>(*)</sup> em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	141
<b>Tabela 31</b> – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs residuais para os CAPs 5 e 16 .....	143
<b>Tabela 32</b> – Parâmetros de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs determinados para cada curva de ruptura.....	149
<b>Tabela 33</b> – Concentração dos contaminantes de interesse nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi .....	157

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fluxograma indicando as principais vias de transporte de contaminantes emergentes no ambiente .....	33
<b>Figura 2</b> – Fórmula estrutural da ATZ.....	37
<b>Figura 3</b> – Fórmula estrutural da SMZ .....	39
<b>Figura 4</b> – Fórmula estrutural do E2.....	41
<b>Figura 5</b> – Fórmula estrutural do EE2 .....	42
<b>Figura 6</b> – Estrutura química da microcistina-LR (Z e X representam os dois L-aminoácidos variáveis e R1 e R2 são os locais de possíveis metilações.....	44
<b>Figura 7</b> – (a) Estrutura do SWNT (b) estrutura do GRA (c) estrutura do MWNT .....	57
<b>Figura 8</b> – Delineamento experimental do trabalho .....	64
<b>Figura 9</b> – Delineamento experimental da Fase A.....	65
<b>Figura 10</b> – Representação das etapas envolvidas na SPE .....	68
<b>Figura 11</b> – Cepas de <i>Microcystis</i> sp. – TAC 95 .....	75
<b>Figura 12</b> – Fotomicrografias de cianobactérias da espécie <i>Microcystis</i> sp. – TAC95 .....	76
<b>Figura 13</b> – Etapas de produção dos extratos de toxinas .....	76
<b>Figura 14</b> – Delineamento dos Experimentos B1, B2 e B3.....	77
<b>Figura 15</b> – Esquema representativo do sistema de adsorção/filtração em escala de bancada.....	83
<b>Figura 16</b> – Delineamento dos Experimentos B4 e B5.....	84
<b>Figura 17</b> – Delineamento empregado na avaliação dos contaminantes de interesse e determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	88
<b>Figura 18</b> – Delineamento empregado nos Experimentos C1, C2 e C3 .....	91
<b>Figura 19</b> – Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs .....	92
<b>Figura 20</b> – Esquema do Filtro de Laboratório em Areia – FLA .....	92
<b>Figura 21</b> – Elemento filtrante composto de polietileno e NMs.....	95
<b>Figura 22</b> – Delineamento empregado nos Experimentos D1,D2 e D3 .....	96
<b>Figura 23</b> – Análise da recuperação versus Recuperação de ATZ, SMZ, E2 e EE2 com diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na solução de resuspensão.....	100

<b>Figura 24</b> – Parâmetros de linearidade $a$ , $R^2$ e $r^2$ das curvas analíticas de ATZ e SMZ.....	103
<b>Figura 25</b> – Parâmetros de linearidade $a$ , $R^2$ e $r^2$ das curvas analíticas de E2 e EE2.....	103
<b>Figura 26</b> – Recuperação de ATZ, SMZ, E2 e EE2 para 3 níveis de concentração com uso dos contaminantes nas formas de PD e PC.....	108
<b>Figura 27</b> – Curvas analíticas de ATZ e SMZ preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi) .....	110
<b>Figura 28</b> – Curvas analíticas de E2 e EE2 preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi) .....	110
<b>Figura 29</b> – Cromatograma típico de ATZ e SMZ, com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com metanol e padrão analítico – PD.....	111
<b>Figura 30</b> – Cromatograma típico de ATZ e SMZ, com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com água bruta do rio Tibagi e padrão analítico – PD.....	112
<b>Figura 31</b> – Cromatograma típico de E2 e EE2, com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com metanol e padrão analítico – PD.....	112
<b>Figura 32</b> – Cromatograma típico de E2 e EE2, com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com água bruta do rio Tibagi e padrão analítico – PD.....	113
<b>Figura 33</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ e SMZ, e valores de percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs .....	114
<b>Figura 34</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 e EE2, e percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs.....	119
<b>Figura 35</b> – Concentração residual de extrato com MCs, associada aos demais contaminantes nas formas de PD e PC de MCs, e percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs.....	121
<b>Figura 36</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5.....	127
<b>Figura 37</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2.....	127
<b>Figura 38</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5.....	129
<b>Figura 39</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2.....	129

<b>Figura 40</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP16 .....	131
<b>Figura 41</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2 .....	131
<b>Figura 42</b> – Concentração residual de PD de EE2 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP16.....	132
<b>Figura 43</b> – Concentração residual de PD de EE2 para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2 .....	132
<b>Figura 44</b> – Concentração residual de MCs associadas aos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 .....	134
<b>Figura 45</b> – Concentração residual de MCs associadas aos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2.....	134
<b>Figura 46</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ e SMZ, e percentual de remoção após adsorção em CAGs .....	137
<b>Figura 47</b> – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 e EE2, e percentual de remoção após adsorção em CAGs.....	139
<b>Figura 48</b> – Concentração residual de extrato com MCs, associadas aos demais contaminantes nas formas de PD e PC de MCs, e percentual de remoção após adsorção em CAGs.....	140
<b>Figura 49</b> – Isotermas de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs para os CAPs 5 e 16 utilizando o modelo de Freundlich.....	143
<b>Figura 50</b> – Curvas de ruptura de ATZ residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5 .....	147
<b>Figura 51</b> – Curvas de ruptura de SMZ residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5 .....	147
<b>Figura 52</b> – Curvas de ruptura de E2 residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5 .....	148
<b>Figura 53</b> – Curvas de ruptura de MCs residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5 .....	148

<b>Figura 54</b> – Espectros de FTIR-ATR para os CAPs, NMs e CAGs de maior eficiência na remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs nos Experimentos B1, B3 e D1.....	152
<b>Figura 55</b> – Micrografias do CAP5 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	154
<b>Figura 56</b> – Micrografias do CAP16 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura ....	155
<b>Figura 57</b> – Micrografias do NTC2 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	155
<b>Figura 58</b> – Micrografia do CAG5 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	156
<b>Figura 59</b> – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$ .....	159
<b>Figura 60</b> – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação par $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$ .....	159
<b>Figura 61</b> – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ .....	160
<b>Figura 62</b> – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação par $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ .....	161
<b>Figura 63</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água bruta do rio Tibagi, da água de estudo AE-4-PC e filtrado do Experimento C1 pela técnica de ciclo completo.....	163
<b>Figura 64</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ e SMZ da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 e 8 (*)...	168
<b>Figura 65</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e E2 da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 16 e 8 (*).....	170
<b>Figura 66</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 e 8 (*)...	171
<b>Figura 67</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAG 5 e 7 (*).....	173

<b>Figura 68</b> – Concentração residual de ATZ, SMZ, E2 e MCs e percentual de remoção após adsorção em Elementos Filtrantes compostos por NMs .....	176
<b>Figura 69</b> – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados (EL-NTC1 e EL NTC3-O) .....	179
<b>Figura 70</b> – Análise da recuperação dos elementos filtrantes selecionados em relação aos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs após a reativação utilizando hidróxido de sódio com diferentes concentrações e tempos de contato .....	182
<b>Figura 71</b> – Número de ciclos de reativação realizados para os elementos filtrantes EF-NTC1 e EF-NTC3-O após lavagem em solução de hidróxido de sódio (2,0 mg L <sup>-1</sup> ) com tempo de contato de 2 horas .....	184
<b>Figura 72</b> – Capacidade máxima adsortiva dos elementos filtrantes selecionados em relação aos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, após os ciclos de reativação utilizando lavagem de hidróxido de sódio (2,0 mg L <sup>-1</sup> ) com tempo de contato de 2 horas .....	185

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>2,4-D:</b>	Ácido diclorofenoxiacético
<b><math>\gamma_d</math>:</b>	Peso específico seco aparente
<b><math>\gamma_s</math>:</b>	Peso específico dos sólidos
<b><math>\mu\text{m}</math>:</b>	Micrômetro
<b>a:</b>	Inclinação da curva
<b>Å:</b>	Ångström
<b>ABNT:</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>AE:</b>	Água de Estudo
<b>AE-PC:</b>	Água de estudo com produto comercial
<b>AE-PD:</b>	Água de estudo com padrão
<b>AE-MIX:</b>	Água de estudo contendo todos os contaminantes de interesse
<b>Al:</b>	Alumínio
<b>ANVISA:</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>AS:</b>	Água superficial
<b>AT:</b>	Água tratada
<b>ATZ:</b>	Atrazina
<b>AWWARF:</b>	<i>American Water Works Association Research Foundation</i>
<b>b:</b>	Valor da interseção com o eixo y, quando x=0
<b>BET:</b>	Área de superfície específica
<b>BEH:</b>	Ethylene Bridged Hybrid
<b>C:</b>	Concentração do analito expressa em fração decimal
<b>C18:</b>	Octadesilsilano
<b>CAs:</b>	Carvões ativados
<b>CAS:</b>	<i>Chemical Abstracts Service</i>
<b>CAG:</b>	Carvão ativado granular
<b>CAP:</b>	Carvão ativado pulverizado
<b>CCA:</b>	Centro de Ciências Agrárias
<b>CCL-3:</b>	<i>Contaminant Candidate List-3</i>
<b>CC PC:</b>	Ciclo Completo Com Água de Estudo com Produto Comercial

<b>CC PD:</b>	Ciclo Completo Com Água de Estudo com Produto Padrão
<b>CC:</b>	Técnica de ciclo completo
<b>Ce:</b>	Concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Cf:</b>	Concentração final
<b>CFS:</b>	Coagulação, Floculação e Sedimentação
<b>CG:</b>	Cromatógrafo gasoso
<b>CL:</b>	Concentração letal
<b>CL<sub>50</sub>:</b>	Concentração letal mediana
<b>CMD:</b>	Concentração média determinada
<b>CONAMA:</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>C<sub>0</sub>:</b>	Concentração inicial
<b>C<sub>t</sub>:</b>	Concentração teórica;
<b>CTNANO:</b>	Centro de tecnologia de nanomateriais e grafeno
<b>CTU:</b>	Centro de Tecnologia e Urbanismo
<b>C<math>\bar{x}</math>:</b>	concentração média experimental;
<b>D<sub>10</sub>:</b>	Tamanho Efetivo dos Grãos
<b>Da:</b>	Dalton
<b>D<sub>Al</sub>:</b>	Dosagem de Alumínio
<b>D<sub>CAP</sub>:</b>	Dosagem de Carvão Ativado Pulverizado
<b>DCF:</b>	Diclofenaco
<b>DIU:</b>	Diuron
<b>DL:</b>	Dosagem letal
<b>DL<sub>50</sub>:</b>	Dose letal mediana
<b>DNM:</b>	Dosagem de Nanomaterial
<b>DP<sub>a</sub>:</b>	desvio padrão do intercepto com eixo y;
<b>DPR:</b>	Desvio Padrão Relativo
<b>e:</b>	Índice de vazios;
<b>E2:</b>	17 $\beta$ -estradiol
<b>EE2:</b>	17 $\alpha$ -etinilestradiol
<b>EF:</b>	Elemento filtrante
<b>EM:</b>	Efeito Matriz

<b>ETA:</b>	Estação de Tratamento de Água
<b>ETE:</b>	Estação de tratamento de efluentes
<b>EUA:</b>	Estados Unidos da América
<b>FC:</b>	Fator de Concentração
<b>FCAG:</b>	Filtro de CAG
<b>FLA:</b>	Filtro de Laboratório de Areia
<b>FTIR-ATR:</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier associada ao sensor de reflectância total atenuada
<b>G:</b>	Gradiente de Mistura
<b>G<sub>r</sub>:</b>	Gradiente de velocidade média de floculação
<b>G<sub>mr</sub>:</b>	Gradiente de velocidade média de mistura rápida
<b>GRA:</b>	Grafeno
<b>h:</b>	Horas
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:</b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>HCl:</b>	Ácido Clorídrico
<b>HNO<sub>3</sub>:</b>	Ácido Nítrico
<b>HPLC:</b>	<i>High-performance liquid chromatography</i>
<b>HSDB:</b>	<i>US Department of health and human services</i>
<b>IAM:</b>	Índice de Azul de Metileno
<b>IARC:</b>	<i>Internacional Agency for Research on Cancer</i>
<b>IBAMA:</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
<b>IBGE:</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>IC:</b>	Inclinação Média
<b>IC<sub>CM</sub>:</b>	Inclinação média das curvas com matrizes diversas;
<b>IC<sub>Cs</sub>:</b>	Inclinação média da curva com solvente;
<b>IF:</b>	Índice de Fenol
<b>IMS:</b>	<i>Intercontinental Marketing Services</i>
<b>INMETRO:</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<b>IUPAC:</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>JIS:</b>	<i>Japanese Industrial Standard</i>
<b>Kbr:</b>	Brometo de potássio

<b>Koc:</b>	Coefficiente de Sorção da Matéria Orgânica
<b>Kow:</b>	Coefficiente de partição octanol-água
<b>LABTAR:</b>	Laboratório de tratamento de águas e resíduos
<b>LC:</b>	Cromatografia líquida
<b>LD:</b>	Limite de Detecção
<b>LMEN:</b>	Laboratório de microscopia eletrônica e de microanálise
<b>LQ:</b>	Limite de Quantificação
<b>m:</b>	Massa de carvão utilizada em cada FCAG ;
<b>MAPA:</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MCs:</b>	Microcistinas
<b>MC-LR:</b>	Microcistina-LR
<b>MC-RR:</b>	Microcistina-RR
<b>MC-YR:</b>	Microcistina-YR
<b>MEV:</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>Min:</b>	Minutos
<b>MON:</b>	Matéria Orgânica Natural
<b>MRM:</b>	Monitoramento de Reações Múltiplas
<b>MS/MS:</b>	Espectrômetro de Massas
<b>MS-GM:</b>	Ministério da Saúde;
<b>MWNT:</b>	<i>Multi-Wall Carbon Nanotubes</i>
<b>M/Z:</b>	Massa/carga
<b>n:</b>	Porosidade do material em porcentagem;
<b>NG:</b>	Nitrogênio gasoso
<b>Nm:</b>	Nanômetro
<b>NaOH:</b>	Hidróxido de Sódio
<b>ND:</b>	Não detectado
<b>NI:</b>	Número de Iodo
<b>NM:</b>	Nanomateriais
<b>NTC:</b>	Nanotubo de Carbono
<b>NTC1-F:</b>	Nanotubo de Carbono 1 funcionalizado
<b>NTC2-F:</b>	Nanotubo de Carbono 2 funcionalizado

<b>NTC3-O:</b>	Nanotubo de Carbono 3 com tratamento oxidativo
<b>NTC3-T:</b>	Nanotubo de Carbono 3 com tratamento térmico
<b>PAC:</b>	Cloreto de polialumínio
<b>PC:</b>	Produto comercial
<b>PD:</b>	Padrão analítico
<b>pH:</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>PIB:</b>	Produto Interno Bruto
<b>POA:</b>	Processos oxidativos avançados
<b>PSM:</b>	Processo de Separação por Membranas
<b>PVDF:</b>	Fluoreto de Polivinilideno
<b>Q:</b>	Vazão de entrada no topo do filtro
<b>q<sub>e</sub>:</b>	Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio
<b>r:</b>	Coefficiente de Correlação
<b>R<sup>2</sup>:</b>	Coefficiente de Determinação
<b>REC:</b>	Porcentagem de recuperação;
<b>RPM:</b>	Rotação por minuto
<b>RV:</b>	Rotavapor
<b>s:</b>	Segundos
<b>SMZ:</b>	Simazina
<b>SPE:</b>	<i>Solid Phase Extraction</i>
<b>SQ<sub>res</sub>:</b>	Soma dos quadrados dos resíduos
<b>SQ<sub>tot</sub>:</b>	Soma total dos quadrados
<b>SWNT:</b>	<i>Single-Wall Carbon Nanotubes</i>
<b>t:</b>	Tempo de saturação do CAG
<b>TAC95:</b>	Cepa de <i>Microcystis</i> sp.
<b>T<sub>c</sub>:</b>	Tempo de Contato
<b>T<sub>f</sub>:</b>	Tempo de floculação
<b>T<sub>fil</sub>:</b>	Tempo de filtração
<b>T<sub>filtração</sub>:</b>	Taxa de filtração
<b>T<sub>mr</sub>:</b>	Tempo de mistura rápida
<b>UA:</b>	Unidade de Absorbância

<b>UEL:</b>	Universidade Estadual de Londrina
<b>UFMG:</b>	Universidade Federal de Minas Gerais
<b>uH:</b>	Unidade Hazen
<b>UPLC:</b>	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography</i>
<b>USEPA:</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>USGS:</b>	<i>United States Geological Survey</i>
<b>uT:</b>	Unidade de turbidez
<b>UTFPR:</b>	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
<b>v/v:</b>	Volume/volume
<b>VMP:</b>	Valor máximo permitido
<b>V<sub>s</sub>:</b>	Velocidade de sedimentação
<b>WHO:</b>	<i>World Health Organization</i>
<b>x:</b>	Concentração do Analito
<b>y:</b>	Área do pico cromatográfico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	28
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	31
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	32
3.1	CONTAMINANTES PRESENTES EM MANANCIAS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	32
3.1.1	Agrotóxicos .....	34
3.1.1.1	Atrazina – ATZ .....	36
3.1.1.2	Simazina – SMZ .....	38
3.1.2	Hormônios .....	40
3.1.2.1	17 $\beta$ -estradiol – E2 .....	40
3.1.2.2	17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2 .....	42
3.1.3	Toxinas naturais .....	43
3.1.3.1	Microcistinas – MCs .....	43
3.2	TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO CONTENDO ATZ, SMZ, E2, EE2 E MCs.....	45
3.2.1	Remoção de ATZ e SMZ por tratamento em ciclo completo .....	47
3.2.2	Remoção de E2 e EE2 por tratamento em ciclo completo.....	48
3.2.3	Remoção de MCs por tratamento em ciclo completo.....	49
3.3	ADSORÇÃO .....	50
3.3.1	Carvão Ativado Pulverizado – CAP e Carvão Ativado Granular – CAG.....	52
3.3.2	Nanotubos de Carbono – NTC e Grafeno – GRA .....	56
3.4	ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS À ATZ, SMZ, E2, EE2 E MCs.....	58
3.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	60
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	62
4.1	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE SMZ, ATZ, E2 E EE2.....	65

4.1.1	Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2.....	65
4.1.2	Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras .....	67
4.1.3	Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2.....	69
4.1.3.1	Linearidade .....	69
4.1.3.2	Limites de Detecção – LD e Quantificação – LQ.....	71
4.1.3.3	Precisão e exatidão.....	72
4.1.3.4	Efeito Matriz – EM .....	73
4.1.3.5	Especificidade/Seletividade .....	74
4.1.4	Método cromatográfico quali-quantitativo de análise de MC-LR.....	74
4.2	CEPAS DE MICRORGANISMOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS .....	75
4.3	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE MCS.....	76
4.4	FASE B – SELEÇÃO, DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS ADSORVEDORES PULVERIZADOS E GRANULARES .....	77
4.4.1	Experimento B1 – Seleção dos CAPs e NM.....	80
4.4.2	Experimento B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados.....	81
4.4.3	Experimento B3 – Seleção do CAG.....	81
4.4.3.1	Determinação da porosidade dos CAGs .....	81
4.4.3.2	Seleção do CAG.....	82
4.4.4	Caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).....	84
4.4.4.1	Experimento B4 – Isotermas de adsorção para os CAPs selecionados.....	85
4.4.4.2	Experimento B5 – Curvas de ruptura para os CAGs selecionados.....	86
4.4.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR.....	87
4.4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	87
4.5	FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG .....	88
4.5.1	Avaliação da presença dos contaminantes de interesse na água bruta do rio Tibagi.....	89
4.5.2	Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	89
4.5.3	Experimento C1 – Avaliação da remoção dos contaminantes de interesse pela técnica de ciclo completo .....	91

4.5.4	Experimento C2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados.....	93
4.5.5	Experimento C3 – Tratamento por Ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados.....	94
4.6	FASE D – PRODUÇÃO, SELEÇÃO, TRATAMENTO E REATIVAÇÃO DE ELEMENTOS FILTRANTES CONSTITUÍDOS DE NMs E POLIETILENO .....	94
4.6.1	Produção dos elementos filtrantes.....	94
4.6.2	Experimento D1 – Seleção dos elementos filtrantes .....	96
4.6.3	Experimento D2 – Tratamento de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados.....	97
4.6.4	Experimento D3 –Exaustão e reativação dos elementos filtrantes selecionados .....	97
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>99</b>
5.1	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DOS MICROCONTAMINANTES .....	99
5.1.1	Experimento A1 – Implementação do método para análise quali-quantitativo de SMZ, ATZ, E2 e EE2.....	99
5.1.2	Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras .....	100
5.1.3	Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2.....	102
5.1.3.1	Linearidade .....	102
5.1.3.2	Limites de Detecção – LD e de Quantificação – LQ.....	104
5.1.3.3	Precisão e Exatidão .....	105
5.1.3.4	Efeito Matriz – EM .....	108
5.1.3.5	Especificidade/ Seletividade .....	111
5.2	FASE B – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO, GRANULAR E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO.....	113
5.2.1	Experimento B1 – Seleção dos CAPs e NM.....	114
5.2.2	Experimento B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados.....	126
5.2.3	Experimento B3 – Seleção do CAG.....	136
5.2.3.1	Determinação da porosidade dos CAGs .....	136
5.2.3.2	Seleção do CAG.....	137

5.2.4	Caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).....	142
5.2.4.1	Experimento B4 – Isotermas de adsorção para os CAPs selecionados.....	142
5.2.4.2	Experimento B5 – Curvas de ruptura para os CAGs selecionados.....	146
5.2.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR.....	151
5.2.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	154
5.3	FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE PELA TÉCNICA DE CICLO COMPLETO ASSOCIADA E NÃO À ADSORÇÃO EM CAP E CAG.....	156
5.3.1	Avaliação da presença dos contaminantes de interesse na água do Rio Tibagi .....	156
5.3.2	Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi.....	158
5.3.3	Experimento C1 – Avaliação da remoção dos contaminantes de interesse pela técnica de ciclo completo .....	162
5.3.4	Experimento C2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados.....	166
5.3.5	Experimento C3 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados.....	172
5.4	FASE D – SELEÇÃO, TRATAMENTO E REATIVAÇÃO DE ELEMENTOS FILTRANTES CONSTITUÍDOS DE NMs E POLIETILENO .....	175
5.4.1	Experimento D1 – Seleção dos elementos filtrantes .....	175
5.4.2	Experimento D2 – Tratamento de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados.....	178
5.4.3	Experimento D3 – Exaustão e reativação dos elementos filtrantes selecionados .....	182
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>187</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>189</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>192</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A contaminação dos mananciais para o abastecimento público de água é, em sua maioria, proveniente dos rejeitos produzidos por atividades antrópicas. O despejo de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos corpos hídricos, aliados à produção e ao uso crescente de compostos químicos, como agrotóxicos e medicamentos, são atividades que acarretam prejuízos à qualidade da água dos corpos hídricos.

O Brasil é enquadrado desde 2009 como maior consumidor de agrotóxicos no mundo e o estado do Paraná é o terceiro maior consumidor de pesticidas do país, seguido dos estados do Mato Grosso e São Paulo (SIAGRO, 2012; RIGOTTO et al., 2014). Assim, a atividade agrícola é responsável pelo emprego de grandes quantidades de agrotóxicos, que contribuem para a contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo lançamento direto destes produtos em culturas e plantações, com carreamento causado pelas chuvas.

Dentre os herbicidas, a atrazina – ATZ ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) e a simazina – SMZ ( $C_7H_{12}ClN_5$ ) possuem grande potencial de aplicação, sendo comumente utilizado em plantações de milho. Estes pesticidas e seus metabólitos atingem facilmente as águas superficiais e são conhecidos por sua persistência no meio aquático e por afetar os sistemas neuroendócrino e reprodutivo, apresentando potencial carcinogênico (USEPA, 2009a; ZANINI et al., 2014). A presença de ATZ e SMZ em mananciais de abastecimento está associada a sérios problemas ambientais e de saúde pública (ENGEL; CHEFETZ; 2016; LLADÓ et al., 2015; LOOS et al., 2010; MILTNER et al., 1989; MOJIRI et al., 2020; ZHOU et al., 2006).

Além destes compostos, outra preocupação é a presença de hormônios em mananciais de abastecimento público. Esses compostos podem ser sintetizados pelo próprio organismo, sendo classificados como naturais ou produzidos laboratorialmente pelas indústrias farmacêuticas em pílulas anticoncepcionais, denominados como sintéticos.

O excesso de hormônios são excretados na urina, como conjugados solúveis em água e, em menor quantidade, por meio das fezes, atingindo os mananciais de abastecimento por meio do despejo de esgoto doméstico inadequadamente tratado (JOHNSON et al., 2000; MONTAGNER, 2011). Outra forma desses hormônios alcançarem os corpos aquáticos é pelo lançamento de efluentes industriais farmacêuticos em rios e pelo descarte inadequado de medicamentos (FROEHNER et al., 2011).

Dentre esses hormônios, o  $17\beta$ -estradiol – E2 ( $C_{18}H_{24}O_2$ ) e o  $17\alpha$ -etinilestradiol – EE2 ( $C_{20}H_{24}O_2$ ) destacam-se por serem mais comumente encontrados no meio ambiente devido ao seu uso como métodos contraceptivos, terapias de reposição hormonal e como promotores de crescimento, no setor veterinário. Estes hormônios apresentam elevada estabilidade e potencial

estrogênico, como também, alta adsorção em solos e sedimentos. Dessa forma, tais compostos estão cada vez mais presentes nos mananciais utilizados para abastecimento público (CAIS, 2016; GUEDES-ALONSO et al., 2014; JARDIM, 2012).

O descarte inadequado dos efluentes agrícolas e domésticos, ricos em nutrientes como fósforo e nitrogênio, associado sob determinadas condições de temperatura e luminosidade, pode favorecer à formação de floração de cianobactérias. Estes microrganismos destacam-se por serem potenciais produtores de toxinas naturais, conhecidas como cianotoxinas, que representam grande risco à saúde humana, atingindo o sistema nervoso, respiratório, fígados e rins e irritação a pele (CHORUS; BARTRAM, 1999; CYBIS et al., 2006; MEREL et al., 2013).

Dentre as cianotoxinas, as microcistinas – MCs são comumente encontradas em corpos hídricos e apresentam de alta solubilidade e estabilidade em água, devido à sua estrutura química, sendo capazes de tolerar mudanças nas características químicas da água, tais como variações do pH e temperatura (PAERL, 2009; SIVONEN e JONES, 1999). Devido à sua resistência ao calor, à hidrólise e à oxidação, estas toxinas são frequentemente encontradas em mananciais de abastecimento (DE LA CRUZ et al., 2011).

Dessa forma, para que a população não seja prejudicada pelo consumo de água contendo os contaminantes ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs, a água disponibilizada para o abastecimento público deve atender aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde, segundo o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) e suas diretrizes. O valor máximo permitido – VMP de concentrações residuais em água após o tratamento para ATZ e SMZ é de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e para as MCs é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já os hormônios não estão regulamentados por nenhuma legislação nacional ou internacional, porém estão inclusos na *Contaminant Candidate List-3* – CCL-3, formada por 104 compostos candidatos à futura regulação (USEPA, 2009).

O desafio é produzir água tratada, utilizando técnicas de tratamento que sejam capazes de remover contaminantes como estes compostos de maneira eficiente e segura para a população. No Brasil, a técnica de tratamento mais empregada nas Estações de Tratamento de Água – ETA, é o de ciclo completo, que consiste nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Entretanto, muitos estudos relatam que o tratamento por ciclo completo é ineficiente para remoção de contaminantes dissolvidos, como no caso da ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs (CHOI et al., 2006; CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS et al., 2001; HLADIK et al., 2008; KURODA et al., 2005; MOHAMED et al., 2015; VOLTAN et al., 2016; YOON et al., 2007).

Dentre as técnicas complementares que vêm sendo utilizadas no tratamento de água, têm-se a adsorção, que é uma técnica promissora na remoção de compostos dissolvidos de pequena e grande massa molecular. Atualmente, o Carvão Ativado Pulverizado – CAP e Granular – CAG são os adsorventes mais comumente empregados, nacional e internacionalmente, em associação ao tratamento de ciclo completo para remoção de contaminantes dissolvidos (KURODA et al., 2005; LIMA, 2013; NAM et al., 2014; NEWCOMBE; NICHOLSON, 2002; RIGOBELLO, 2012; THUY et al., 2008). Entretanto, na maioria das vezes a recuperação ou regeneração de CAP e CAG não é economicamente viável.

Neste contexto, tem-se realizado cada vez mais pesquisas com os Nanotubos de Carbono – NTCs, materiais com grande potencial de adsorção de contaminantes, que possuem propriedades similares e até mesmo superiores aos carvões ativados, como maior área superficial, grande número de poros, possibilidade de funcionalização a fim de atribuir propriedades específicas ou ainda elevar a capacidade de adsorção. Além disso, os NTCs podem ser mais facilmente regenerados por tratamento térmico ou químico com solventes ácidos e básicos e reutilizados (HOU et al., 2019; SARKAR et al., 2018).

Diante do exposto e considerando os potenciais danos à saúde e ao meio ambiente acarretados pelos agrotóxicos, hormônios e toxinas naturais, este trabalho foi proposto para contribuir com estudos a fim de investigar as limitações e potencialidades de técnicas usuais de tratamento como a de ciclo completo bem como, de processos complementares visando a produção segura de água com qualidade compatível com Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

## 2 OBJETIVO GERAL

Avaliar, em escala de bancada, o desempenho da técnica de tratamento de água por ciclo completo, associada ou não à adsorção em material pulverizado e granular, em relação à remoção dos contaminantes de interesse Atrazina – ATZ, Simazina – SMZ, 17 $\beta$ -estradiol – E2, 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2 e Microcistinas – MCs, visando o abastecimento público.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método quali-quantitativo de análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2;
- Caracterizar adsorvedores pulverizados (carvão ativado pulverizado – CAP e nanomaterial – NM) e granulares (carvão ativado granular – CAG) disponíveis no mercado nacional e internacional, bem como selecionar e determinar as condições de aplicação destes materiais, considerando sua eficiência na remoção dos contaminantes de interesse utilizadas nas formas de padrão analítico – PD e de produto comercial – PC;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo na remoção dos contaminantes de interesse, na forma de PC;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo associada à adsorção em materiais pulverizados selecionados (CAPs), na remoção dos contaminantes de interesse na forma de PC, simulando sua aplicação na captação de água bruta (com tempo de contato de 60 minutos) e no início da unidade de floculação (com tempo de contato de 30 minutos);
- Avaliar a eficiência do tratamento de água pela técnica de ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados como pós-tratamento na remoção dos contaminantes de interesse na forma de PC;
- Confeccionar elementos filtrantes constituídos de NMs e polietileno e avaliar a remoção dos contaminantes de interesse na forma de PC, considerando as etapas de seleção, tratamento, exaustão e reativação dos mesmos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CONTAMINANTES PRESENTES EM MANANCIAIS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

A degradação da qualidade dos corpos hídricos, pode ocorrer devido à presença de contaminantes, principalmente, pela aplicação e utilização de produtos químicos, ou por meio de lançamento acidental ou indiscriminado desses no meio ambiente (LIMA, 2013). No Brasil, a presença de substâncias no ambiente aquático ocorre direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas, como a precariedade da gestão dos resíduos sólidos e a urbanização acelerada em grandes centros, que impactam os recursos hídricos, devido ao grande aporte de esgoto doméstico, industrial e agrícola, que podem não receber o tratamento adequado, antes de serem enviados para os corpos receptores (MACHADO et al., 2015).

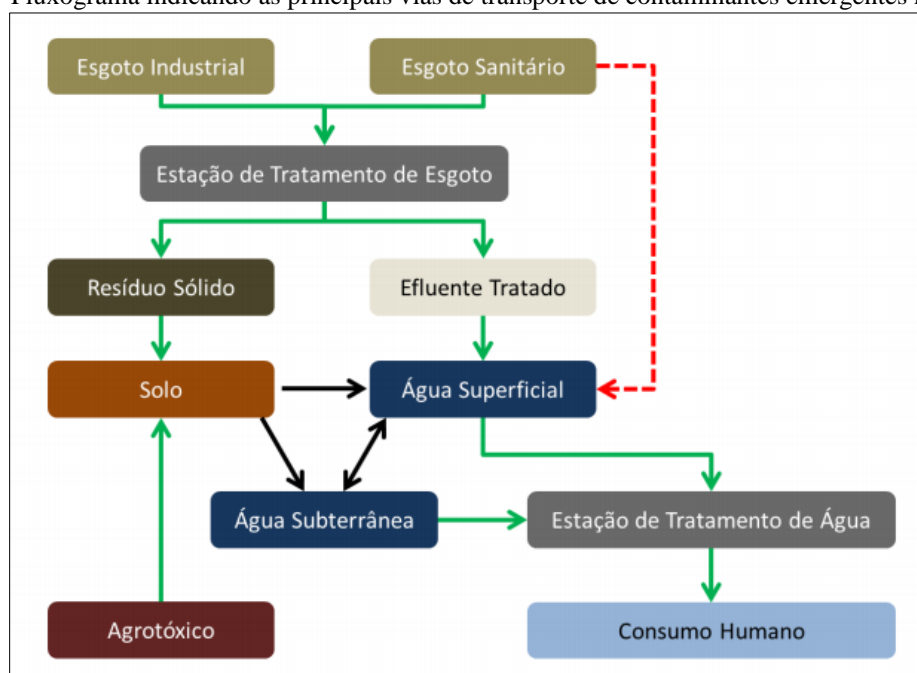
Muitos contaminantes presentes nos corpos hídricos são denominados contaminantes emergentes, a *United States Geological Survey – USGS* (2002) e a *United States Environmental Protection Agency – USEPA* (2003), definem esses compostos como substâncias químicas (bióticas e abióticas), ou qualquer microrganismo que não pode ser controlado no ambiente, mas que podem ser inseridos e acarretar em diversos prejuízos à saúde humana. Muitos desses contaminantes ainda não estão incluídos em programas de monitoramento, tornando-os candidatos para futuras legislações em função dos avanços científicos devido a sua toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção do público e dados de ocorrência em vários compartimentos ambientais. Segundo Montagner, Vidal e Acayaba (2017), estes contaminantes estão inseridos em diversos produtos de higiene pessoal, farmacêuticos, agrícolas, industriais, além de microrganismos e algumas toxinas algais.

A presença de contaminantes em corpos hídricos tem sido investigada desde a década de 1970, quando estudos desenvolvidos por Garrison et al. (1976) detectaram a presença de medicamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias (TAMBOSI, 2010). De modo geral, para grande parte dos contaminantes, as principais rotas de entrada no ambiente aquático ocorrem pelo lançamento de esgotos domésticos, efluentes rurais e industriais em corpos receptores ou diretamente no solo (DAMSTRA, et al., 2002; MELO et al., 2009).

Diversos autores como Ahmed e Hameed (2018), Baig et al., (2019), Bhatnagar et al., (2010), Del Rosario et al., (2014), Ferrer e Thurman (2010), Liu e Wong (2013), Loos et al., (2010), Mojiri et al. (2020) e Nazari et al. (2016) têm pesquisado sobre a ocorrência de

contaminantes em corpos hídricos nos últimos anos, e apontam que o crescimento das fontes de emissão destes compostos, é decorrente do aumento da comercialização de insumos agrícolas e medicamentos de uso humano e animal. Além disso, os medicamentos de uso veterinário e compostos agrícolas podem prejudicar a qualidade dos corpos hídricos, devido aos lançamentos contínuos de grande variedade desses produtos químicos e substâncias bioativas no meio ambiente (DAMSTRA et al., 2002; PESCARA, 2014). A entrada de contaminantes em corpos d'águas pode ocorrer de diversas formas, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma indicando as principais vias de transporte de contaminantes emergentes no ambiente



Fonte: PESCARA, (2014)

Geralmente, os contaminantes presentes nos mananciais encontram-se em concentrações muito baixas, ou seja, da ordem de grandeza de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Além disso, alguns compostos não são facilmente degradados no meio ambiente e podem acumular-se em sedimentos ou serem transportados por longas distâncias a partir das suas fontes originais, se dispersando nos recursos hídricos e causando danos aos organismos eventualmente expostos (DAMSTRA et al., 2002).

Os agrotóxicos, os hormônios e as toxinas naturais estão inseridas na classe de contaminantes emergentes, em que diversos trabalhos da literatura relatam sua ocorrência em corpos d'água utilizados (superficiais ou subterrâneos) ou com potencial de serem utilizados para abastecimento para consumo humano (PARK, et al., 2017; GUERRA et al., 2015; JOSEPH et al., 2013; HUERTA-FONTELA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2010; ORT et al., 2010;

BENOTTI et al., 2009; RIBAS; MATSUMURA, 2009; LIN et al., 2008; FOCAZIO et al., 2008; WU et al., 2008; KASPRZYK-HORDERN et al., 2008; MILTNER et al., 1989).

Os contaminantes estudados neste trabalho (Atrazina – ATZ, Simazina – SMZ, 17 $\beta$ -estradiol – E2, 17 $\alpha$  – etinilestradiol e Microcistinas – MCs), já foram detectados em águas superficiais, subterrâneas e tratadas de diversos artigos. Diversos autores relatam a presença destes compostos em águas superficiais, no Brasil e no mundo (CHAE et al., 2019; CHAUKURA et al., 2016; CHORUS; BARTRAM, 1999; DIAS et al., 2018; DRIKAS et al., 2001; LA FARRÉ et al., 2008; LIMA et al., 2017; SORENSEN et al., 2015; THOTTUMKARA et al., 2014; TOLEDO-JALDIN et al., 2017; YIN et al., 2019).

Dias et al. (2018) avaliaram a ocorrência do pesticida ATZ em águas no Brasil, sendo que entre os anos de 2009 e 2016, de acordo com o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais – IBAMA, este composto esteve na lista dos 10 princípios ativos mais vendido no país (BRASIL, 2018). Os autores identificaram que as regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste fazem maior uso da ATZ, com concentrações em águas superficiais chegando a 0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Lima et al. (2017) realizaram uma busca bibliográfica sistemática sobre a presença de fármacos e hormônios em águas brasileiras e constataram que os hormônios E2 e EE2, que advêm predominantemente de esgoto sanitário, também foram detectados em diversos estudos. O E2 já foi detectado em água bruta com concentrações variando de 0,6 a 6806,9  $\text{ng L}^{-1}$ , como também na água tratada com concentrações na faixa de 4,4 a 43,5  $\text{ng L}^{-1}$ . Já o EE2 apresentou concentrações de 0,29 a 4390,0  $\text{ng L}^{-1}$  e de 4,60 a 623,0  $\text{ng L}^{-1}$  na água bruta e tratada, respectivamente.

Mantovani, Moser e Favero (2011) investigaram a presença de cianobactérias e cianotoxinas, como as MCs em reservatórios brasileiros e seus potenciais prejuízos à saúde. Os autores constataram que as MCs são encontradas com maior frequência em corpos d'água, atingindo concentrações superiores ao limite de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

### **3.1.1 Agrotóxicos**

Segundo o Decreto Federal nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, os agrotóxicos podem ser definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que possuem aplicação na produção, armazenamento e beneficiamento agrícola, em pastagens, florestas e demais ecossistemas (BRASIL, 2002). Tais produtos visam preservar as espécies vegetais contra a ação de organismos nocivos, como insetos, roedores, ervas daninhas,

bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal que possam prejudicar as culturas (SANCHES et al., 2003).

A produção agrícola tem movimentado significativamente a economia brasileira, sendo responsável por 21,4% em média do total do Produto Interno Bruto – PIB em 2019, e por grande parte das exportações brasileiras (CNABRASIL, 2020; MAPA, 2016). Em 2018 foram plantados no Brasil, aproximadamente 78,84 milhões de hectares, sendo que 21,05 milhões de área cultivada, foi produzida na região Sul (IBGE, 2017).

Os agrotóxicos podem ser classificados de diversas formas (INOUE et al., 2014; SAVOY, 2011;):

- De acordo com a finalidade de uso: desfolhantes, repelentes, dessecantes;
- De acordo com o organismo-alvo: inseticidas, fungicidas, herbicidas e acaricidas;
- De acordo com o grupo químico: carbamatos, triazinas, organoclorados, organofosforados.

O último boletim divulgado pelo IBAMA (2014), aponta que em 2014 foram comercializados no Brasil 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%).

Além da classificação quanto a finalidade, organismo-alvo e grupos químicos, os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com seus efeitos toxicológicos agudos segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (ANVISA, 2019), conforme a Tabela 1.

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

<b>Classe</b>	<b>Nível de Toxicidade</b>	<b>Cor indicada na embalagem de produtos comercializados</b>
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 (2019)

Segundo a 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.

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

De acordo com a Portaria Normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996, a classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a seguinte ordem (BRASIL, 1996):

- Classe I - Produto Altamente Perigoso
- Classe II - Produto Muito Perigoso
- Classe III - Produto Perigoso
- Classe IV - Produto Pouco Perigoso

### **3.1.1.1 Atrazina – ATZ**

De acordo com a Organização Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, a atrazina é nomeada cientificamente como 1-cloro-3-etilamina-5-isopropilamina-2,4,6-triazina, sendo pertencente ao grupo químico das triazinas, que foram desenvolvidas entre as décadas de 1950 e 1970, por pesquisadores suíços. A ATZ pertence à classe dos herbicidas e são imprescindíveis para a manutenção de culturas de alto rendimento, sendo utilizada para o controle de pragas e plantio de conservação (LEBARON et al., 2008; MÜLLER, 2008).

A ATZ é classificada como moderadamente tóxica – Classe III aos seres humanos (Tabela 1), com potencial de periculosidade ambiental altamente tóxico – Classe I (ANVISA, 2019; BRASIL, 1996). É um herbicida seletivo, com ação sistêmica, de pré e pós emergência. Possui grande persistência no ambiente e é indicado para culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo. Também pode ser utilizado em cultivos de abacaxi, pinus, seringueira e sisal (CETESB, 2017; MAPA, 2016; NORTOX, 2017).

A ATZ é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular  $C_8H_{14}ClN_5$  e Chemical Abstracts Services – CAS 1912-24-9. Segundo Coelho et al. (2012), é caracterizada quimicamente como um derivado nitrogenado, que possui caráter básico e é levemente polar. Além disso, é um composto artificial, inibidor fotossintético e classificado como potencial disruptor endócrino, convertendo a testosterona em estrogênio. Testes utilizando anfíbios demonstraram o potencial da ATZ em castrar e feminilizar indivíduos machos (SANDERSON et al., 2000; HAYES et al., 2006).

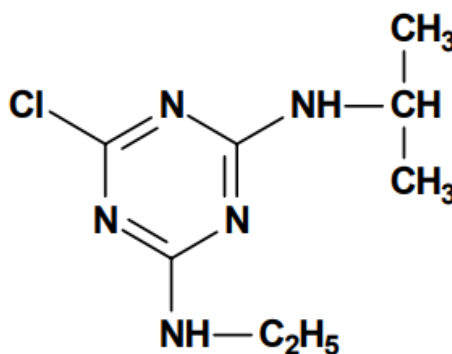
Na Tabela 2 têm-se algumas propriedades físico-químicas da ATZ, de acordo com o que foi relatado por Coelho et al. (2012); IARC (1999); PUBCHEM (2019) e USEPA (2006). A fórmula estrutural da atrazina está representada na Figura 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas da ATZ

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água ( $mg\ L^{-1}$ , 20-25°C)	33 (moderadamente solúvel)
Solubilidade em metanol ( $g\ 100\ mL^{-1}$ )	1,4
Coefficiente de partição octanol-água – $K_{ow}$	2,61
Densidade ( $g\ cm^{-3}$ , 20°C)	1,187
Peso molecular ( $g\ mol^{-1}$ )	215,7
Ponto de fusão (°C)	172-175
Pressão de vapor ( $\mu Pa$ , 20°C)	40
pKa (constante de dissociação)	1,70
Tamanho molecular (Å)	8,47

Fonte: Coelho et al. (2012); IARC (1999); PUBCHEM (2019) e USEPA (2006)

Figura 2 – Fórmula estrutural da ATZ



Fonte: IARC (1999)

A ATZ apresenta baixa biodegradabilidade no ambiente, com meia-vida variando de 21 dias a períodos superiores a um ano, mantendo-se por muito tempo em ambientes aquáticos. Além disso, a ATZ e seus metabólitos apresentam elevada mobilidade no solo, sendo

encontrados frequentemente em águas superficiais, subterrâneas e águas para abastecimento. (SOLOMON et al., 2008; ZHANG et al., 2012).

No Brasil, o uso desse agrotóxico é bastante frequente e ainda é permitido. Em 2012 foram comercializadas 27.139,56 toneladas de ingrediente ativo, em 2013 houve aumento para 28.394,91 toneladas e em 2014 o valor registrado foi de 13.911,37 toneladas, apresentando queda significativa. Em 2014, o estado do Paraná registrou a venda de 854,33 toneladas de ingrediente ativo de ATZ, representando a sexta colocação em relação aos estados que mais comercializam essa substância (IBAMA, 2018).

### 3.1.1.2 Simazina – SMZ

De acordo com a IUPAC, a SMZ é nomeada cientificamente como 6-cloro-2-N,4N-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, e assim como a ATZ, também pertencente ao grupo químico das triazinas. A SMZ também foi desenvolvida na Suíça, porém, na década de 1950, e até hoje é utilizada em conjunto com a ATZ em produtos comerciais (LEBARON et al., 2008; MÜLLER, 2008; USEPA, 2009).

A classificação toxicológica da SMZ é a mesma da ATZ, uma vez que para os seres humanos é moderadamente tóxica – Classe III ( Tabela 1) e potencial de periculosidade ambiental altamente tóxica – Classe II (ANVISA, 2019; BRASIL, 1996).

É um agrotóxico inibidor fotossintético, com ação de pré-emergência, empregado em uma grande variedade de culturas para controle de ervas daninhas, muito utilizado em plantações de milho. Além da aplicação em pré-emergência, também é utilizada durante a pós-emergência de plantas infestantes em culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, dentre outras (SYNGENTA, 2008; ANVISA, 2016).

A SMZ é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular  $C_7H_{12}ClN_5$  e CAS 122-34-9 (IUPAC, 2017). Na Tabela 3 têm-se algumas propriedades físico-químicas da simazina, de acordo com o que foi observado por IARC (1999); IUPAC (2017); PUBCHEM (2019) e Sannino et al. (2015). A fórmula estrutural da simazina está representada na Figura 3.

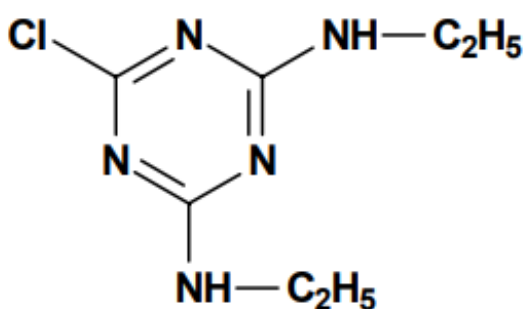
Com características similares a ATZ, a SMZ e seus metabólitos apresentam diversos graus de persistência em diferentes tipos de solo, variando conforme a estação do ano e com as condições do meio (aeróbias ou anaeróbias). Devida a mobilidade e a elevada estabilidade desse composto, ele é capaz de ser detectado, mesmo em concentrações traços ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ) em ambientes rurais e urbanos, nas águas de chuva, águas subterrâneas e superficiais e, menos frequentemente, em águas tratadas para abastecimento. A meia-vida da SMZ no solo pode variar de 46 a 174 dias, sendo superior à da ATZ (MAUCK et al., 1976; IARC, 1999).

Tabela 3 – Características físico-químicas da SMZ

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> , 20°C)	5 (baixa solubilidade)
Solubilidade em metanol (g 100 mL <sup>-1</sup> )	0,04
Coefficiente de partição octanol-água – K <sub>ow</sub>	2,18
Densidade (g cm <sup>-3</sup> , 20°C)	1,302
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	201,7
Ponto de fusão (°C)	226
Pressão de vapor (μPa, 20°C)	0,81
pKa (constante de dissociação)	1,62
Tamanho molecular (Å)	7,5

Fonte: IARC (1999); IUPAC (2017); PUBCHEM (2019) e SANNINO et al. (2015)

Figura 3 – Fórmula estrutural da SMZ



Fonte: IARC (1999)

A SMZ tem se acumulado no ambiente devido ao seu extensivo uso, a sua alta hidrofobicidade e também por causa da sua estrutura química de difícil biodegradação. Dentre os pesticidas classificados no grupo das triazinas, a SMZ apresenta o menor potencial tóxico contra os animais e seres humanos (WHO, 2003).

Atualmente a utilização da SMZ é restrita em países da Europa (União Européia), porém no Brasil, sua utilização ainda é permitida. No ano de 2012 foram comercializadas 89,70 toneladas de ingrediente ativo, em 2013 houve aumento para 1.038,89 toneladas e em 2014, assim como observado para a ATZ, houve uma queda significativa do seu uso e o valor registrado foi de 491,78 toneladas. Em 2014, o estado do Paraná registrou a venda de 74,83 toneladas de ingrediente ativo de SMZ, representando a terceira colocação em relação aos estados que mais comercializam essa substância (UNIÃO EUROPEIA, 1991; IBAMA, 2017).

### 3.1.2 Hormônios

Os hormônios são substâncias químicas produzidas e secretadas pelas glândulas endócrinas e responsáveis pela comunicação entre diferentes tipos de células. Estes compostos estão inclusos no grupo dos fármacos, juntamente com os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, redutores de colesterol, anticonvulsivantes, e são utilizados em pílulas anticoncepcionais e em terapias de reposição hormonal (TONUCCI, 2014).

Segundo Castro (2002) e Streck (2007), os hormônios com maior potencial ativo presente no meio ambiente pertencem a classe dos esteróides, sendo provenientes de fontes naturais, como o ser humano e os vegetais, e os produzidos sinteticamente pelas indústrias farmacêuticas. Esses hormônios são excretados através da urina em formas biologicamente ativas, em que diferem em relação a quantidade, devido as diferenças de idade, estado de saúde, dieta ou gestação (SODRÉ et al., 2007; JOHNSON et al, 2000).

De acordo com Ferreira e Rocha (2004), os estrogênios naturais são conhecidos como hormônios femininos, pois determinam as características femininas e controlam os ciclos reprodutivos da mulher. Além disso, eles fazem parte de um grupo de vários hormônios lipossolúveis produzidos, principalmente, nos ovários. O  $17\beta$ -estradiol – E2 é o estrogênio mais produzido pelos ovários e o mais potente.

Os estrogênios sintéticos, encontrados em produtos farmacêuticos, são esteroides, cujas estruturas foram modificadas. Os principais usos desses compostos estão relacionados aos contraceptivos, terapias de reposição hormonal e tratamento de neoplasias. Estes hormônios são sintetizados para agir diretamente no sistema endócrino, possuindo elevado potencial estrogênico (MONTAGNER, 2011).

De acordo com Castro (2002), a forma, o tempo de exposição e a concentração dos hormônios podem influenciar diretamente nos efeitos causados. Em homens, a ingestão de hormônios pode levar a uma menor contagem de espermatozoides e em mulheres acarretar em maior probabilidade de câncer de mama. Lagana et al. (2004) e Diamanti-Kandarakis et al. (2009) relatam que os hormônios apresentam efeitos nos sistemas reprodutivos masculinos e femininos, câncer de próstata e mama, alterações na tireoide, metabolismo e efeitos relacionados a obesidade.

#### 3.1.2.1 $17\beta$ -estradiol – E2

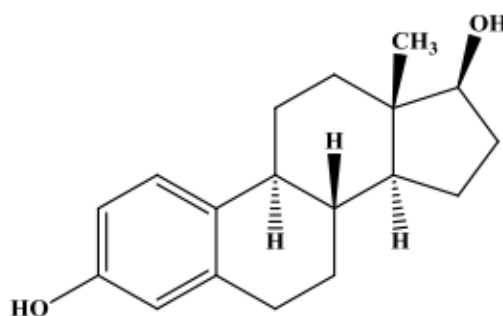
O  $17\beta$ -estradiol – E2, é um estrogênio natural que estimula a proliferação e crescimento nos órgãos do trato reprodutivo, ativa o desenvolvimento do endométrio do útero, e influencia na libido (LINTELMANN et al. 2003). Esse hormônio possui um grupo hidroxila

ligada ao anel de cinco membros e um anel fenólico, que é o componente estrutural responsável pela alta afinidade em ligar-se ao receptor de estrogênio e elucidar a resposta estrogênica.

Devido às diversas transformações que os hormônios podem sofrer nos organismos humano e animal, o E2 é rapidamente metabolizado a estrona, que pode ainda ser convertido em estriol, o principal produto de excreção (GUEDES-ALONSO et al., 2014; STUMPE; MARSCHNER, 2009; YING; KOOKANA; RU, 2002).

O E2 é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular  $C_{18}H_{24}O_2$  e CAS 50-28-2. A fórmula estrutural do 17 $\beta$ -estradiol está ilustrada na Figura 4 e características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 4.

Figura 4 – Fórmula estrutural do E2



Fonte: CAIS (2016)

Tabela 4 – Características físico-químicas do E2

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água ( $mg L^{-1}$ , 27°C)	3,90
Coefficiente de partição octanol-água – $K_{ow}$	3,90
Peso molecular ( $g mol^{-1}$ )	272,4
Pressão de vapor ( $mm Hg$ , 20°C)	$6,38 \cdot 10^{-9}$
pKa (constante de dissociação)	10,4
Tamanho molecular (Å)	11,52

Fonte: PUBCHEM (2019)

O E2 é o composto biologicamente mais ativo e está relacionado ao desenvolvimento das características secundárias sexuais femininas e à reprodução. Apresenta capacidade de causar impactos nos sistemas endócrinos de seres vivos em baixas concentrações, na ordem de  $ng.L^{-1}$ . No Brasil, o E2 foi detectado no afluente de uma ETA convencional na ordem de 3,0 a 9,1  $ng.L^{-1}$  e na água de abastecimento humano em concentração de 0,78 a 1,48  $ng.L^{-1}$  (LI et al., 2003; PEREIRA, 2011; RODRIGUES, 2012).

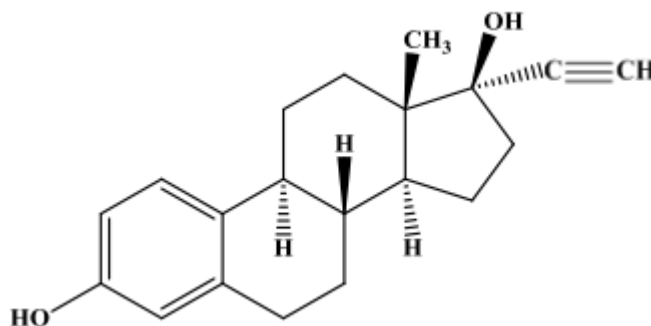
### 3.1.2.2 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2

O 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2 é um composto sintético, derivado do hormônio natural estriol, sendo muito resistente a biodegradação e com grande afinidade pelo receptor de estrogênio. Pesquisas apontam que a resposta estrogênica do EE2 em comparação à resposta do hormônio E2 duas vezes mais elevada para seres humanos (ARIS; SHAMSUDDIN; PRAVEENA, 2014; TOMŠÍKOVÁ et al., 2012).

O EE2 é o contraceptivo mais administrado no mundo e há grande preocupação com a presença dele no ambiente, a qual está relacionada com o aporte de esgoto bruto, de efluentes industriais e descarte inadequado de medicamentos. As pílulas comercializadas contêm entre 20 a 50  $\mu\text{g}$  de EE2, que são ingeridos em doses diárias. Destas, entre 20 a 48% são metabolizadas no organismo e o restante é eliminado na sua forma original ou em conjugados sulfatos e glucoronídeos (MONTAGNER, 2011).

O EE2 também é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$  e CAS 57-63-6. A fórmula estrutural do 17 $\alpha$ -etinilestradiol está ilustrada na Figura 5 e características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 5.

Figura 5 – Fórmula estrutural do EE2



Fonte: CAIS (2016)

Tabela 5 – Características físico-químicas do EE2

Propriedade físico-química	Valor
Solubilidade em água ( $\text{mg L}^{-1}$ , 27°C)	11,3
Coefficiente de partição octanol-água – $K_{ow}$	3,67
Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	296,41
Pressão de vapor (mm Hg, 25°C)	$1,95 \cdot 10^{-9}$
pKa (constante de dissociação)	10,5
Tamanho molecular (Å)	-

Fonte: PUBCHEM (2019)

Devido as pílulas comercializadas com EE2, sua concentração em efluentes de águas residuais tem aumentado, principalmente em países que visam controlar a taxa de natalidade como, por exemplo China (DUONG et al., 2010). Além de ser usado como método contraceptivo e terapias de reposição hormonal, a agricultura e aquicultura também fazem uso de EE2 como promotores de engorda de aves e gados, mudança de sexo e otimização do crescimento de peixes (KÖRNER et al., 2008; NOPPE et al., 2008).

### **3.1.3 Toxinas naturais**

As cianobactérias desenvolvem-se em diversos meios, porém, ambientes de água doce são os mais favoráveis, uma vez que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutro-alcálinas (pH 6-9), com variação de temperatura entre 15 e 30°C e concentração elevada de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. Entretanto, quando necessário, são tolerantes às condições adversas, como reduzidas concentrações de oxigênio, baixas e altas temperaturas (PAERL; HUISMAN, 2008).

As algas azuis, como são também conhecidas as cianobactérias, podem produzir compostos de odor e sabor desagradáveis, com destaque ao 2-metilisoborneol (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O) e à geosmina. No entanto, as pesquisas têm priorizado a investigação da produção de metabólitos prejudiciais, como as cianotoxinas, também sintetizados por estes microrganismos. Devido à ocorrência de intoxicação de pessoas e animais através das cianotoxinas, estas têm-se tornado uma preocupação ambiental e de saúde pública (BRIAND et al., 2008; CHAE et al., 2019; FALCONER, 1999; GRIFFITHS; SAKER, 2003; THOTTUMKARA et al., 2014).

As cianotoxinas são produtos naturais tóxicos produzidos pelas cianobactérias e, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas, tem-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (CARMICHAEL, 1997).

As cianotoxinas podem ser liberadas durante o ciclo de vida celular, mas principalmente com a senescência e lise celular. A súbita liberação de toxinas na água pode apresentar um risco para os animais e os seres humanos, que utilizam a água, principalmente no caso de mananciais de abastecimento (BRIAND et al., 2003; CYBIS et al., 2006; DE LA CRUZ et al., 2011; FALCONER, 1998; OBERHOLSTER et al., 2004).

#### **3.1.3.1 Microcistinas – MCs**

As microcistinas – MCs são consideradas as principais representantes das cianotoxinas com distribuição abrangente e ocorrências na Ásia, Europa, África, América do Norte e países

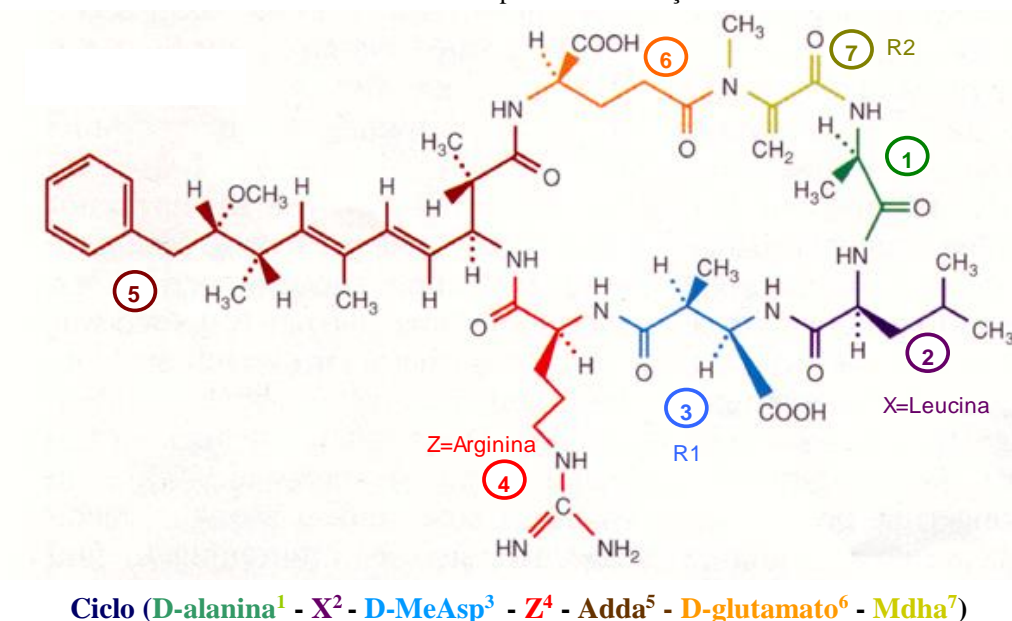
escandinavos (FRISTACHI; SINCLAIR, 2008). O nome destas toxinas deriva da espécie *Microcystis aeruginosa*. Outras espécies já estudadas são a *Microcystis viridis*, *Microcystis wessenbergii*, *Microcystis novacekii* e *Microcystis protocystis* (CHORUS, 2001).

Segundo Pietsch et al., (2002), os compostos tóxicos podem ser encontrados no interior ou exterior das células. A toxina intracelular é produzida durante a fase de crescimento exponencial, sendo uma geração suplementar obtida através da fase estacionária do desenvolvimento. Simultaneamente ao decaimento da produção de toxina intracelular, causada pela lise celular, ocorre o crescimento acelerado da concentração de toxinas extracelulares.

As MCs são compostos que apresentam solubilidade e estabilidade na água, devido à sua estrutura química, sendo capazes de tolerar mudanças nas características químicas da água, como, variações do pH e temperatura (PAERL, 2009; SIVONEN e JONES, 1999).

A elevada estabilidade em água e a resistência à decomposição química ocorrem devido a estrutura cíclica (Figura 6), tornando-a resistente ao calor, à hidrólise e à oxidação (DE LA CRUZ et al., 2011). São decompostas apenas em altas temperaturas, aproximadamente 40°C, condições ácidas (pH < 1), básicas (pH > 9), fervura ou biodegradação (COUSINS et al., 1996; HARADA et al., 1996; ORR; JONES, 1998; RAPALA et al., 2002).

Figura 6 – Estrutura química da microcistina-LR (Z e X representam os dois L-aminoácidos variáveis e R1 e R2 são os locais de possíveis metilações).



Fonte: adaptado de CARMICHAEL (2006)

Estruturalmente, as MCs são heptapeptídeos monocíclicos, com massa molecular entre 800 e 1100 Daltons – Da, compostos hidrofóbicos, com carga ligeiramente negativa, em uma faixa de pH de 6 a 9 (BOTES et al., 1982; TEIXEIRA; ROSA, 2007; WESTRICK et al., 2010).

A estrutura geral das MCs é Ciclo (D-alanina<sup>1</sup> – X<sup>2</sup> – D-MeAsp<sup>3</sup> – Z<sup>4</sup> – Adda<sup>5</sup> – D-glutamato<sup>6</sup> – Mdha<sup>7</sup>), conforme representado na Figura 6, onde X e Z representam os dois L aminoácidos variáveis, D-MeAsp é o D-eritro-β-metil ácido aspártico e Mdha é a N-metildeidroalanina.

### **3.2 TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO CONTENDO ATZ, SMZ, E2, EE2 E MCs**

A água pode conter uma variedade de impurezas como partículas coloidais, elementos químicos, substâncias húmicas, bactérias, algas e outros microrganismos, que dependendo da concentração, podem tornar a água imprópria para consumo humano (SENS et al., 2004). A escolha da técnica ou processos combinados, de tratamento de água, a ser empregado, está condicionada a diversos fatores, enfatizando-se, a necessidade do conhecimento das características da água bruta, da disponibilidade de estudos de tratabilidade, de condições socioeconômicas, dentre outros fatores (DI BERNARDO et al., 2010).

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, necessita 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.

As Estações de Tratamento de Água – ETAs foram criadas visando eliminar os riscos à saúde presentes nas águas utilizadas como manancial de abastecimento. A seleção da técnica de tratamento deve considerar os conceitos de múltiplas barreiras, tratamento integrado e tratamento por objetivos. O termo múltiplas barreiras está relacionado à necessidade de adoção de mais de uma etapa de tratamento, visto que essas etapas irão, em conjunto, auxiliar na produção de água com qualidade compatível ao Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017; SÁNCHEZ et al., 2006).

Segundo Scott (1995), as etapas de tratamento de água são empregadas em função das diferentes condições de qualidade da água. A remoção de poluentes orgânicos como os pesticidas, hormônios e toxinas naturais ocorre apenas por meio da associação de etapas de pré

ou pós tratamento ao ciclo completo, uma vez que este tratamento é ineficiente na remoção destes compostos dissolvidos em água (CHOI et al., 2006; CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS, et al, 2001; GUERRA et al., 2015; LIMA et al., 2017; LIU, 2014; MELO, 2017; MOHAMED et al., 2015; NEWCOMBE, NICHOLSON, 2002; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; TOLEDO-JALDIN et al., 2017; WESTERHOFF et al., 2005).

Em relação aos agrotóxicos os relatos da literatura indicam a capacidade de remoção de até 40% pelo tratamento por ciclo completo e de cerca de 95% pela técnica de adsorção em carvão ativado, dependendo do agrotóxico e do material adsorvente empregado (LAMBERT; GRAHAM, 1995; MELO, 2017; QU et al., 2013; SENS et al., 2009; WU et al., 2016; YU et al., 2014; ZANINI et al., 2014; WESTERHOFF et al., 2005).

Para os hormônios também verificou que os tratamentos envolvidos na etapa de clarificação de águas para abastecimento não são efetivos para remoção de hormônios com porcentagens de remoção inferiores a 10%, enquanto a adsorção em carvão ativado proporciona porcentagens de remoção superiores a 90% (BHADRA et al., 2016; BODZEK; DUDZIAK, 2006; CALISTO et al., 2017; LIMA, 2013; MARQUES et al., 2017; MORO et al., 2017; PEREIRA et al., 2013; WESTERHOFF et al., 2005; ZHAO et al., 2016).

O mesmo comportamento ocorre para as MCs, que dissolvidas em meio aquoso, não são efetivamente removidas pelo tratamento de ciclo completo apresentando porcentagens máximas de remoção de 15%, ao passo que à adsorção em carvão ativado pode atingir porcentagens de remoção de até 99% (ALBUQUERQUE JR et al., 2008; CHAE et al., 2019; DI BERNARDO et al., 2010; FUKUMOTO et al., 2020; KURIAMA et al., 2012; MOHAMED et al., 2015; SHI et al., 2012).

A Tabela 6 apresenta um panorama resumido das principais técnicas de tratamento para remoção de contaminantes e os respectivos percentuais de remoção de cada tratamento.

Tabela 6 – Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas na remoção de contaminantes e os percentuais de remoção de cada tratamento.

Técnica de tratamento	Composto estudado	Porcentagem de remoção	Referências
Ciclo Completo	ATZ e SMZ	0 – 40%	Miltner et al. (1989)
		14,4% de remoção para ATZ e 10,8% de remoção para SMZ	Melo (2017)
	E2 e EE2	0%	Westerhoff et al., (2005)
		16% de remoção para E2	Bodzek e Dudziak (2006)
		0% de remoção para EE2 e 2% de remoção para E2	Westerhoff et al., (2016)
		25%	Morais (2012)
MCs	0 – 7%	Guerra et al., (2015); Mohamed et al., (2015)	
	9%	Fukumoto et al., (2020)	
Filtração em membranas	ATZ	>97%	Plakas; Karabelas (2008)
	E2	>94%	Heo et al., (2012); Liao et al., (2020)
	MCs	>96	Coral (2009); Mierzwa (2006); Teixeira; Rosa (2007)
CAG	ATZ e SMZ	>99%	Coelho; Di Bernardo (2012)
		>99%	Melo (2017)
	E2	>90%	Lima (2014)
	MCs	65 – 97%	Oliveira; Azevedo (2004)
		>94%	Guerra et al., (2015)
CAP	ATZ e SMZ	99%	Fukumoto et al., (2020)
		>80%	Melo (2017); Nan et al., (2014)
	E2	>97%	Peres (2011); Westerhoff et al., (2005)
		15 – 33%	Lima (2013)
		70 – 99%	Albuquerque Jr et al., (2008)
MCs	34 – 99%	Shi et al., (2012)	
	99%	Fukumoto et al., (2020); Ho et al., (2011)	
Oxidação	Glifosato	>97%	Speth (1993)
	E2	>99%	Murugananthan et al., (2007); Pereira et al., (2013); Schenck et al., (2012)
		>98%	Miao; Tao. (2009); Sharma et al. (2012); Westrick et al. (2010)
	MCs	>98%	Miao; Tao. (2009); Sharma et al. (2012); Westrick et al. (2010)

Fonte: Organizado pelo autor (2020)

### 3.2.1 Remoção de ATZ e SMZ por tratamento em ciclo completo

Diversos autores relatam que o processo de tratamento por ciclo completo não é eficiente para a remoção dos contaminantes orgânicos dissolvidos presentes nas águas, ainda que em baixas concentrações (BODZEK; DUDZIAK, 2006; FUKUMOTO et al., 2020; GUERRA et al., 2015; HLADIK et al., 2008; MELO, 2017; MORAIS, 2012; LAMBERT; GRAHAM, 1995; YANG et al., 2010; WESTERHOFF et al., 2005). Sendo assim, embora essa

técnica de tratamento seja a mais utilizada nas ETAs brasileiras, ela não garante a remoção de agrotóxicos.

Miltner et al. (1989) publicaram um dos primeiros resultados sobre a remoção de agrotóxicos pela técnica de ciclo completo nos Estados Unidos. Para tanto, foram utilizados os agrotóxicos alaclor, metolacoloro, atrazina, cianazina, simazina e linuron. Os autores verificaram que apenas uma pequena porcentagem das concentrações dos agrotóxicos avaliados foi removida, chegando ao valor máximo de remoção de 14% para ATZ e 10% para SMZ.

Melo (2017) empregou a técnica de ciclo completo utilizando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia para avaliar a remoção de ATZ e SMZ, e verificou para águas do Rio Tibagi fortificadas com 55,8 e 60,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos agrotóxicos, porcentagens de remoção de 14,3 e 10,8%, respectivamente.

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

Para compostos orgânicos como os agrotóxicos, a dificuldade de remoção pela técnica de ciclo completo, ocorre devido ao reduzido tamanho destas partículas (baixa massa molecular) e a fatores relacionados às condições operacionais da estação, como: concentração de reagente, pH, temperatura, tempo de contato e parâmetros hidráulicos, demandando assim, estudos sobre novas técnicas e processos complementares de tratamento, como adsorção (RIBEIRO, 2002).

### **3.2.2 Remoção de E2 e EE2 por tratamento em ciclo completo**

Os hormônios E2 e EE2 também apresentam baixo peso molecular, como observado para os agrotóxicos, e assim como estes, o tratamento por ciclo completo, aplicado amplamente nas ETAs brasileiras, apresenta baixa eficiência de remoção destes compostos (WESTERHOFF et al., 2005).

Westerhoff et al., (2005) avaliaram a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em água de rio, por tratamento de ciclo completo, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio (dosagem de 6,3  $\text{mg L}^{-1}$ ), pH de coagulação de 6,8, concentração inicial de E2 de 100  $\text{ng L}^{-1}$ . Após as etapas de clarificação foi observada remoção inferior a 2% de E2.

Choi et al. (2006) demonstraram a baixa eficiência do tratamento convencional de água de alguns contaminantes como o Nonilfenol ( $C_0 = 4,50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Bisfenol-A ( $C_0 = 1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), os

quais foram removidos com porcentagens de eficiências inferiores a 7% em plantas piloto e ensaios de bancada, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio (dosagem de 50 mg L<sup>-1</sup>), cloreto de polialumínio (dosagem de 45 mg L<sup>-1</sup>) e sulfato férrico (dosagem de 45 mg L<sup>-1</sup>).

Lima et al., (2014) verificaram que a etapa de clarificação apresentou baixa eficiência (<50%) de remoção para vários fármacos e hormônios (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005; CHOI et al., 2006; WESTERHOFF et al., 2005). De fato, um estudo realizado pela *American Water Works Association Research Foundation* – AWWARF, relatou a ineficiência da coagulação para a remoção de diversos contaminantes.

Estes resultados, assim como os obtidos para os agrotóxicos, evidenciam a necessidade de tratamentos complementares para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em água, para que a água distribuída para a população seja segura e não comprometa a saúde dos cidadãos.

### 3.2.3 Remoção de MCs por tratamento em ciclo completo

No tratamento por ciclo completo, a coagulação, floculação e sedimentação ou flotação, tem por objetivo a remoção de material coloidal e em suspensão. Desta forma, não é esperado que este tratamento seja eficiente para remoção de MCs extracelulares.

O tratamento de água por meio do ciclo completo, foi empregado em diversos estudos, tanto em escala de bancada (Jarteste) como em sistema piloto e mostrou-se ineficiente para a remoção de MCs dissolvidas, fazendo-se necessária a utilização de tecnologias complementares como adsorção em carvão ativado, oxidação e filtração em membranas (CHORUS; BARTRAM, 1999; CHOW, 1999; DIXON et al, 2011; DRIKAS, et al, 2001; FUKUMOTO et al., 2020; GUERRA et al., 2015; KURODA, 2006; MOHAMED et al., 2015; NEWCOMBE, NICHOLSON, 2002; TEIXEIRA; ROSA, 2007).

Guerra et al. (2015) simulou o tratamento por ciclo completo, para água bruta com adição de 22,4 µg L<sup>-1</sup> de MCs. Em seguida, submeteu a amostra ao tratamento por ciclo completo, utilizando, como condições coagulação, 9,92 mg L<sup>-1</sup> Al (cloreto de polialumínio) e pH de 6,0. Como resultado, verificou-se remoção de 13 a 14% de MCs na sedimentação e de 6 a 7% na filtração, resultando em concentração residual final após tratamento por ciclo completo de, aproximadamente, 18 de µg L<sup>-1</sup> MCs, superior ao valor máximo permitido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Morais (2012) estudou a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e MCs após o emprego do ciclo completo, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante. A água de estudo foi preparada com água bruta do Ribeirão São Bartolomeu e adicionados células e extrato com

MCs, resultando em  $1,8 \times 10^4$  cel mL<sup>-1</sup> (células mL<sup>-1</sup>) e  $3,27 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Verificou-se, após a sedimentação, a concentração residual de  $7,5 \times 10^2$  cel mL<sup>-1</sup> e remoção de 96% para densidade celular e de  $2,76 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 15,6% de MCs. Após a etapa da filtração, obteve-se o residual de  $2,43 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 25,7% para as MCs e  $1,2 \times 10^2$  cel mL<sup>-1</sup> e remoção de 99,3% de *Microcystis aeruginosa*.

Mohamed et al. (2015) realizaram experimentos, em escala piloto, para simular o tratamento de água bruta do Rio Nilo, contendo, aproximadamente,  $6,6 \times 10^7$  cel mL<sup>-1</sup>, com predominância de *Microcystis aeruginosa* e concentração de MCs de  $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, verificou-se remoção de 96,8% de células, porém ocorreu o aumento de MCs extracelulares ( $7,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Depois da filtração, a porcentagem de remoção celular foi de 98,9% e, novamente, foi observado o aumento da concentração de MCs dissolvidas ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Sendo assim, verificou-se a ocorrência de lise celular das cianobactérias durante as etapas do tratamento utilizado, não atendendo ao Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

### 3.3 ADSORÇÃO

Di Bernardo (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 (BORBA, 2006).

A capacidade adsorptiva do carvão ativado depende de fatores intrínsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, área de superfície específica, existência de grupos funcionais de superfície, pH, entre outros. Por outro lado, as condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de

compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo (KURODA et al., 2005).

Podem ocorrer dois tipos de adsorção: física e química. A diferença fundamental está na força que causa a ligação adsorptiva (ALBUQUERQUE JR, 2002). A adsorção física ocorre por forças de Van der Waals, quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada (NOLL et al., 1992; FERNANDES, 2005).

Na adsorção química o adsorvato é fixado por uma força de atração maior quando comparada à adsorção física, através de interações, geralmente, covalentes ou iônicas. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997; BRANDÃO; SILVA, 2006). Em muitos casos a adsorção é irreversível, sendo difícil separar o adsorvato do adsorvente (FOUST et al., 1982; NOLL et al., 1992).

Na potabilização de águas, o carvão ativado pode ser utilizado sob a forma pulverizada – CAP ou na forma granular – CAG. A forma granular associa-se a poros de maiores diâmetros e a superfície interna possui uma área menor. Já a forma pulverizada tem uma grande área de superfície interna e pequenos poros (BANSAL; GOYAL, 2005). Estudos apontam que o emprego de carvão ativado, seja em pó ou granular, é capaz de adsorver contaminantes dissolvidos em água (FUKUMOTO et al., 2020; HO et al., 2011; HUANG, CHENG; CHENG, 2007; JURKEVICZ, 2017; KURODA, 2006; LIMA et al., 2017; MELO, 2017; RIGOBELLO, 2012; ROSITANO; NICHOLSON, 1994; SENS et al., 2004; SHI et al., 2012; WESTERHOFF et al., 2005).

Diversos trabalhos apresentam resultados positivos utilizando a adsorção em carvão ativado sozinho ou de forma combinada, para auxiliar no tratamento convencional, visando à remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs. No entanto, pesquisas mais recentes estão investigando o emprego de Nanomateriais – NMs para serem empregados na remoção de contaminantes dissolvidos em água. Dentre estes se destacam os Nanotubos de Carbono – NTCs e Grafeno – GRA, que constituem uma alternativa promissora devido sua grande área superficial específica, tamanho nanométrico e serem formados por estruturas ocas em camadas (CHEN, et al., 2011; DENG et al., 2012; HIEW et al., 2018; HU; CHENG., 2015; JOSEPH et al. 2013).

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

Segundo Donati et al. (1994) e Di Bernardo e Dantas (2017), o carvão ativado é uma substância inerte, que pode ser produzida a partir de diferentes matérias-primas, no qual os precursores mais comuns para o desenvolvimento do carvão ativado são a madeira, a casca de coco ou turfa. Já Bansal e Goyal (2005) definem o carvão ativado como grupo de materiais carbonáceos amorfos, constituído por uma malha de poros interligados formando uma estrutura aleatória, de grande área superficial e com alto grau de porosidade

O material utilizado na produção do carvão e o modo de ativação produzem CAPs e CAGs com estrutura interna e distribuição de tamanho de poros distintos, proporcionando diferenças nas propriedades adsorptivas. A eficiência do processo de adsorção está correlacionada com a superfície específica, tamanho, estrutura dos poros e reatividade dos componentes do material (DI BERNARDO; DANTAS, 2017; DONATI et al., 1994).

Os carvões são compostos por uma estrutura de arranjo de poros que apresentam tamanhos diversificados, sendo classificados de acordo com o seu diâmetro. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, os poros dos carvões são classificados de acordo com o tamanho médio do diâmetro em: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 – 50 nm), microporos secundários (0,8 – 2 nm) e microporos primários (< 0,8 nm), como descrito na Tabela 7 (IUPAC, 1985).

Tabela 7 – Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade

<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Principal função</b>
Macroporos	> 50	Normalmente são considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como um meio de transporte para as moléculas gasosas.
Mesoporos	Entre 2 e 50	Adsorção de moléculas grandes como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões que são impregnados com produtos químicos
Microporos	Microporo primário: <0,8 Microporo secundário: 0,8 a 2	Proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como por exemplo, gases e solventes comuns.

Fonte: IUPAC (1985)

As propriedades físicas dos carvões empregados no tratamento de água incluem área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, teor de cinzas, entre outras (BRANDÃO e SILVA, 2006). Para Di Bernardo e Dantas (2017), os principais parâmetros para avaliar a capacidade adsorptiva do carvão ativado são número de iodo (NI), índice de fenol (IF), índice de azul de metileno (IAM), descritos abaixo:

- 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<sup>-1</sup>;
- Índice de Azul de Metileno – IAM: Segundo a norma japonesa JIS K 1474/2014 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração residual é de 0,24 mg L<sup>-1</sup>;
- Número de Iodo – NI: É definido pela NBR 12073/1991 como a quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 2,5 g L<sup>-1</sup>;

O IAM vem sendo utilizado como parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado, em contra partida, o número de iodo está associado aos microporos presentes na amostra de carvão. Para os CAPs empregados no tratamento de água de abastecimento, a NBR 11834/ 1991, determina o limite mínimo de 600 mg g<sup>-1</sup> para o NI e máximo de 2,5 g L<sup>-1</sup> para o IF.

De acordo com Duarte (2011), o CAP é dosado na água de maneira contínua ou intermitente por via seca ou úmida na forma de suspensão. O CAP, misturado à água, entra em contato com compostos orgânicos, que devem ser removidos através da adsorção, após um determinado tempo de contato. Em seguida, o CAP é removido junto com o lodo dos decantadores ou durante a lavagem dos meios filtrantes, dependendo do ponto de aplicação.

A aplicação do CAP, em associação ao ciclo completo, pode ocorrer na captação de água bruta na ETA, o que proporciona maior tempo de contato entre o carvão e a água, auxiliando o processo de adsorção, ou na etapa da coagulação, geralmente utilizado, possibilitando boa mistura e tempo de contato razoável, porém pode haver interferência cruzada nos processos de coagulação e de adsorção. A adição de CAP pode ocorrer também na entrada dos filtros para minimizar as interferências no processo de adsorção. Porém, deve-se observar que esse procedimento pode prejudicar a qualidade da água filtrada e reduzir a duração da carreira de filtração (MÜLLER, 2008).

De acordo com Snoeyink e Summers (1990) o emprego do CAP ocorre, principalmente, para controlar os gostos e odores na água tratada, e assim como descrito por Müller (2008), a aplicação do CAP no tratamento é fundamental para remoção destes parâmetros organolépticos. Logo, antes de determinar o ponto de aplicação do carvão é necessário considerar o tempo de contato e ponto de aplicação dos produtos químicos,

garantindo, desse modo, a qualidade da água distribuída. A Tabela 8 apresenta os principais pontos de aplicação de CAP, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 8 – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação

<b>Ponto de Aplicação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Captação	Longo tempo de contato	Maior consumo de carvão devido à competição das impurezas da água bruta
Antes da Mistura Rápida	Excelente mistura e não há interferência por parte do coagulante	Alguma competição por parte de impurezas que poderiam ser removidas por ação do coagulante
Mistura Rápida	Boa mistura e tempo de contato razoável	Interferência do coagulante na adsorção
Antes do Filtro	Competição entre o adsorvato de interesse e outras impurezas diminui	Passagem do carvão e comprometimento da água filtrada. Redução da carreira de filtração.

Fonte: Adaptado por BRADY (1990)

Nam et al. (2014) avaliaram as características de adsorção de diversos contaminantes hidrofílicos e hidrofóbicos (dentre eles, a ATZ) empregando CAP de coco. As dosagens de CAP utilizadas variaram de 1 a 20 mg L<sup>-1</sup>, para concentração inicial de ATZ de 100 ng L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 4 horas. Após realizarem experimentos em escala de bancada, utilizando o Jarreste, os autores observaram que dosagens de CAP superiores a 5 mg L<sup>-1</sup> resultaram em remoções de ATZ acima de 90%.

Peres (2011) avaliou a remoção de E2 e EE2 (concentração inicial = 20 µg L<sup>-1</sup>) de águas para abastecimento público, utilizando CAP de madeira de pinus, empregando-se dosagens de 5 a 30 mg L<sup>-1</sup>, com tempo de contato de 4 horas. A autora observou concentração residual de 0,13 µg L<sup>-1</sup> de E2, com porcentagem de remoção de 99,3%, para dosagem de 20 mg L<sup>-1</sup> de CAP. Já para o EE2, foi obtida concentração residual de 0,12 µg L<sup>-1</sup>, com remoção de 99,4%, para dosagem de 20 mg L<sup>-1</sup> de CAP.

Ho et al. (2011) avaliaram a eficiência do emprego de CAP para realizar a remoção de MCs, em escala de bancada, aplicando o carvão isoladamente, sem associação a algum tipo de tratamento. Para tanto, foi adicionado extrato purificado, composto das variantes MC-LR, MC-YR e MC-RR, à água bruta das ETAs Swan Reach, Waikerie e Warragamba, na Austrália, resultando em concentração de 22,0 µg L<sup>-1</sup> de MCs dissolvidas. Verificou-se apenas que as dosagens de CAP acima de 50 mg L<sup>-1</sup> foram suficientes para atender ao VMP de 1,0 µg L<sup>-1</sup> de MCs, determinado pela WHO (2011).

Já o emprego do CAG no tratamento de água ocorre, geralmente, na forma de meios filtrantes, através dos quais a água permeia, possibilitando a ligação do composto de interesse à superfície dos poros do carvão por adsorção, até o momento em que o carvão não é mais capaz

de reter substâncias. Nesta fase, o carvão precisa ser retirado, reativado ou substituído por outro (BRANDÃO; SILVA, 2006; MÜLLER, 2008).

O CAG pode ser utilizado como etapa de filtração/adsorção em que a filtração ocorre combinada à adsorção ou, mais comumente, como pós-tratamento, sendo o filtro de CAG posicionado após a filtração rápida, permitindo que a água filtrada passe pelo CAG para remover compostos orgânicos dissolvidos (BRANDÃO; SILVA, 2006; MÜLLER, 2008).

O emprego da adsorção em CAG é uma alternativa para remover matéria orgânica natural – MON, contaminantes dissolvidos e compostos orgânicos voláteis, geralmente, após as etapas do tratamento por ciclo completo, a fim de possibilitar o aumento da vida útil do filtro de carvão. Quando comparado ao tratamento utilizando o CAP, o carvão granular apresenta maior eficiência adsorptiva, e facilidade de operação, apesar de apresentar maior custo para a implantação dos filtros (DI BERNARDO et al., 2017; SVRCEK e SMITH, 2004).

Coelho e Di Bernardo (2012) investigaram a remoção de ATZ e seus metabólitos pela técnica de filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular, em escala piloto. As concentrações iniciais variaram de 0,20 a 287  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a ATZ e de 57 a 101  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a ATZ e seus metabólitos. No final da carreira, após o 80º dia de operação, o valor de ATZ foi inferior a 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , indicando que o processo de filtração lenta com camada intermediária de CAG foi eficiente na remoção de ATZ.

Lima (2014) investigou a capacidade de CAGs para remover fármacos e hormônios de águas superficiais. Para tanto, o autor associou as técnicas de tratamento de ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) à adsorção em filtros de CAG. Os adsorvedores utilizados eram provenientes de casca do coco de dendê e de material mineral (betume). A concentração inicial de E2 foi de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e após a filtração/adsorção em CAG foram observadas porcentagens de remoção de 100% para CAG mineral e 90,0% para CAG vegetal.

Guerra et al. (2015) simulou o tratamento por ciclo completo seguido por filtração em CAG, para a água bruta com adição de 22,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de MCs. Após a realização dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, verificou-se a ineficiência deste tratamento para remoção de MCs dissolvidas. Logo, o efluente filtrado, passou pelo CAG1 (produzido a partir da casca de coco de dendê) e CAG2 (disponível comercialmente – Carbonmar) e foram observadas concentrações inferiores a 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, valor limite estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017, apenas para o tempo de contato de 4 e 2 horas, respectivamente. Apesar do elevado tempo de contato, somente após o emprego do CAG verificou-se a remoção eficiente de MCs.

A Tabela 9 apresenta as principais vantagens e limitações de se realizar o emprego de CAGs e CAPs no tratamento de água para abastecimento.

Tabela 9 – Vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água

	Tipos de Carvão Ativado	
	Granular	Pulverizado
Vantagens	Regeneração	Menor custo inicial comparado ao CAG
	Recomendável na presença contínua de microcontaminantes	Possibilidade de alteração da dosagem e emprego sazonal
Desvantagens	Maior custo comparado ao CAP	Eventual dificuldade de disposição do lodo
		Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida

Fonte: SNOEYING; SUMMERS (1990)

### 3.3.2 Nanotubos de Carbono – NTC e Grafeno – GRA

Os Nanomaterias – NMs estão sendo empregados em diversas áreas tecnológicas e de pesquisa, e também na área ambiental (APUL; KARANFIL, 2015; MAUTER; ELIMELECH, 2008; PERREAULT et al., 2015). Dentre os NMs, destacam-se as nanopartículas metálicas, os Nanotubos de Carbono – NTC e o Grafeno – GRA, que atualmente estão sendo empregados no tratamento de água e associados à filtração em membranas para remoção de contaminantes orgânicos dissolvidos (ENGEL; CHEFETZ, 2016; KAR; BINDAL; TEWARI, 2012; MA et al., 2011; YAN et al., 2008).

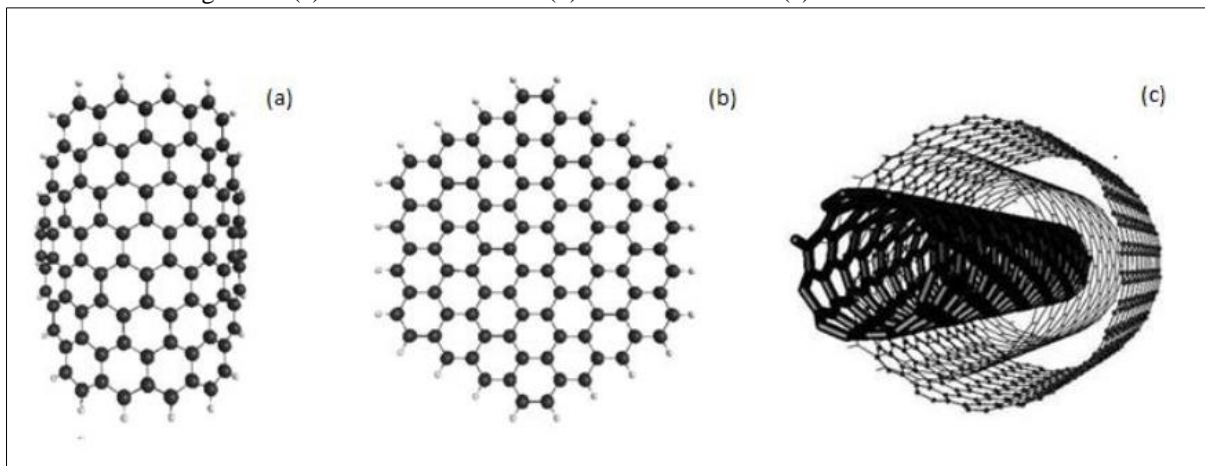
O GRA é um material constituído de folhas planas de átomos de carbono arranjados em forma de prismas hexagonais, conforme a Figura 7. Este material possui elevada capacidade de conduzir calor e eletricidade, além de flexibilidade mecânica e grande área superficial (em torno de  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), característica que o torna uma forte opção para aplicação como adsorvente (CHEMINSKI, 2018).

Os NTCs foram descobertos em 1991 e podem ser considerados nanoestruturas cilíndricas com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros, compostos por folhas cilíndricas de grafite, conhecidas como folhas de grafeno, em que os átomos de carbono estão dispostos em hibridização  $sp^2$  nos cantos dos hexágonos (Figura 7,b) (SHI et al., 2017; THOSTENSON et al., 2001).

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 por vários tubos concêntricos de grafeno (Figura 7). O grafeno é um material que consiste de uma folha plana de átomos de

carbono, formando uma camada monoatômica, conforme Figura 7 (THOSTENSON et al., 2001; TONUCCI, 2014).

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>

Além disso, os NTCs possuem uma estrutura porosa e oca, elevada hidrofobicidade e grande área superficial específica. Estas características tornam os NTCs um promissor candidato a adsorção de contaminantes ambientais como agrotóxicos, fármacos, hormônios e toxinas naturais presentes em mananciais de abastecimento (HYUNG et al., 2008; PYRZYNSKA et al., 2007; REN et al., 2011; TUZEN, 2008; UPADHYAYULA et al., 2009; YU et al., 2014).

As propriedades físico-químicas dos NTCs variam também devido à sua estrutura não polar e sua hidrofobicidade, dificultando sua dispersão em água. Para funcionalizar estes materiais, ou seja, anexar grupos funcionais como grupos hidroxila e carboxila, podem ser utilizados ácidos fortes e oxidantes químicos. Os NTCs possuem uma área superficial extremamente grande em relação ao volume, isso ocorre uma vez que os átomos de carbono presentes na estrutura são acessíveis ao interior e ao exterior no ambiente químico (TARLEY et al., 2009).

Tonucci (2014) avaliou a adsorção de E2 ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando CAPs provenientes de diferentes matérias-primas, como madeira de pinus, material mineral casca de coco, assim como em NTC. Em relação aos adsorvedores avaliados, a maior eficiência de remoção foi obtida para os CAPs, quando comparados aos NTCs, discordando de alguns resultados observados na literatura.

Yan et al. (2006) também investigaram comparativamente a capacidade adsorptiva de CAPs e NTCs, porém para remoção de MCs extracelulares, com concentração inicial de

8,7 mg L<sup>-1</sup> e dosagens destes adsorvedores de 1 g L<sup>-1</sup>. Após os ensaios em escala de bancada, os autores verificaram que os NTCs apresentaram melhor desempenho que os CAPs na remoção de MCs.

Em comparação com o carvão ativado pulverizado e granular, os NMs podem ser mais facilmente reativados e reutilizados, evitando poluição secundária com estes materiais adsorvedores (LI et al., 2018). As principais forma de reativações dos NTCs e GRA ocorre pela via térmica, utilizando-se temperaturas superiores a 350°C, dessorção com o uso de surfactantes, oxidação química e eletroquímica, lavagem/banho em solventes e soluções básicas, dessorção por ultrassom, e irradiação por microondas (ANIA; BEGUIN, 2008; BERENGUER et al., 2010; GUTSCH; SIXTA, 2012; HUTSON; KO, HULING, 2012; HAMDAOUI et al., 2005; YOON et al., 2017).

Apesar das diversas técnicas de reativação, a completa dessorção dos contaminantes pode não ser possível, uma vez que ocorra forte interação entre os nanomateriais e os compostos adsorvidos (LI et al., 2018). Desse forma, testes preliminares de reativação devem ser realizados para avaliar a capacidade de recuperação dos NTCs e GRA em relação aos contaminantes orgânicos específicos.

### **3.4 ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS À ATZ, SMZ, E2, EE2 E MCs**

A água destinada ao consumo humano deve atender requisitos mínimos para que possa ser consumida ou utilizada para fins higiênicos, sem acarretar prejuízos a saúde da população (DI BERNARDO et al., 2017). Para tanto, a água deve atender às especificações do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), que define os padrões de potabilidade incluindo dentre vários outros, os níveis máximos de compostos orgânicos na água tratada.

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), lista diversos parâmetros que devem ser monitorados na água para abastecimento, como, por exemplo, parâmetros microbiológicos, turbidez, substâncias químicas (orgânicas, inorgânicas, agrotóxicos, desinfetantes, produtos secundários da desinfecção e cianotoxinas) e substâncias radioativas. Para os contaminante ATZ e SMZ, o limite estabelecido pelo padrão de potabilidade é de 2,0 µg L<sup>-1</sup>, para as MCs, o limite é de 1,0 µg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2017).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Para corpos de água Classe I, Classe II e Classe III, o VMP para a concentração de ATZ e SMZ é de 2,0 µg L<sup>-1</sup>. (BRASIL, 2005). Em

relação as MCs e aos hormônios, esta resolução não determina o VMP para estes compostos. Na Tabela 10 é apresentado o resumo dos VMPs para os contaminantes de interesse estipulados nas legislações e órgãos mencionados acima.

Tabela 10 – Valores máximos permitidos – VMP para os contaminantes de interesse em águas superficiais e tratadas

Composto	CONAMA 357/2005 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Anexo XX da Portaria de Consolidação n°5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	USEPA ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	WHO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>d</sup>	FPTCDW ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	EC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>f</sup>
ATZ	2,0	2,0	3,0	2,0	5,0	0,5
SMZ	2,0	2,0	4,0	2,0	10,0	0,5
E2	-	-	-	-	-	-
EE2	-	-	-	-	-	-
MCs	-	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0

- Contaminantes não regulamentados pela legislação

Fonte: <sup>a</sup> BRASIL (2005); <sup>b</sup> BRASIL (2017); <sup>c</sup> *United States Environmental Protection Agency* – USEPA (2017); <sup>d</sup> *World Health Organization* – WHO (2011); <sup>e</sup> *Canadian Drinking Water Quality*; União Europeia – FPTCDW (2017); <sup>f</sup> União Europeia – EC (2015)

O valor máximo permitido para a ATZ em águas para abastecimento nos Estados Unidos, estipulado pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), é de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (USEPA, 2017). A Organização Mundial da Saúde (OMS ou WHO, em inglês) determina como valor limite  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2003). Para esses mesmos órgãos fiscalizadores a concentração máxima permitida para a SMZ em águas para abastecimento nos Estados Unidos pela USEPA é de  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto o limite pela OMS é de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (USEPA, 2017; WHO, 2011).

Em relação as legislações vigentes no Canadá e na União Europeia, os valores são diferentes para os pesticidas. Pela *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality* (FPTCDW, 2017), os VMPs para ATZ e SMZ são de  $5,0$  e  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Já a União Europeia é mais restritiva, com VMPs de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para ambos os compostos (EC, 2015).

Em relação as MCs, o VMP para USEPA, WHO e União Europeia é igual ao praticado no Brasil, com valor de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para a *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*, o VMP para as MCs é de  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Convém ressaltar que os valores adotados no Brasil para ATZ, SMZ e MCs são coerentes e similares aos adotados internacionalmente. De acordo com a Tabela 10, pode-se observar que legislação do Canadá é mais permissiva, ou seja, permite VMP superiores à legislação brasileira para estes compostos, enquanto a União Europeia é mais restritiva em

relação aos pesticidas. Não foram encontradas legislações específicas do estado do Paraná para os contaminantes de interesse.

Como observado na Tabela 10 e mencionado no presente trabalho, os hormônios não estão regulamentados por nenhuma legislação nacional ou internacional, porém estão inclusos na *Contaminant Candidate List-3* – CCL-3, formada por diferentes compostos que são candidatos à futura regulação (USEPA, 2009). Dessa forma, as legislações apresentadas não contemplam os hormônios E2 e EE2, não sendo determinados os Valores Máximos Permitidos – VMP para estes compostos.

### 3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A informações apresentadas permitem compreender que a presença de agrotóxicos, hormônios e toxinas naturais estão presentes nos mananciais de água de abastecimento, principalmente devido ao carreamento do solo pelas chuvas, ao lançamento efluentes domésticos e industriais tratados ou *in natura* em cursos d'água. Logo, torna-se evidente a necessidade de pesquisar e investigar técnicas de tratamento de água eficazes para a remoção destes contaminantes, como por exemplo a adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP, carvão ativado granular e nanomateriais – NMs. A revisão da literatura permite destacar que:

- Os agrotóxicos atrazina – ATZ e simazina – SMZ apresentam diversos prejuízos a saúde humana e ao meio ambiente, dessa forma, em alguns países seu uso é proibido, entretanto, no Brasil, sua utilização ainda é permitida. Sendo assim, faz-se necessário a busca por técnicas de tratamento de água que possam remover estes agrotóxicos de forma a atender ao valor máximo permitido de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e SMZ, conforme apresentado no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).
- Os hormônios  $17\beta$ -estradiol – E2 e  $17\alpha$ -etinilestradio – EE2 também estão relacionados a diversos problemas de saúde em humanos como também em animais, sendo assim, também devem ser removidos da água para abastecimento público. Porém, diferentemente dos agrotóxicos, estes hormônios não possuem nenhuma regulamentação nacional ou internacional em relação a VMPs. Logo, além de investigar técnicas de tratamento eficiente para remoção destes compostos, é imprescindível que os órgãos públicos avalie de forma mais rigorosa os hormônios e limitem sua concentração na água distribuída para consumo público.
- A presença de cianobactérias e conseqüentemente de microcistinas – MCs está diretamente relacionada ao tratamento de esgoto realizado, uma vez que elevadas concentrações de

nutrientes, como fósforo e potássio, favorecem o surgimento desses microrganismos em corpos hídricos. De forma similar aos agrotóxicos e hormônios, as MCs também proporcionam diversos prejuízos à saúde humana e deve ser eficientemente removida da água de abastecimento, de forma a atender ao valor máximo permitido de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, conforme apresentado no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

- Para a remoção destes contaminantes, as pesquisas realizadas demonstram a baixa eficiência do tratamento por ciclo completo, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, empregado na maioria das estações de tratamento de água – ETAs do Brasil. Enquanto, a associação do ciclo completo à adsorção em CAPs e CAGs apresentam resultados que atendem aos VMPs determinados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Entretanto, estes materiais adsorvedores não são facilmente recuperados, não sendo possível reutilizá-los novamente.
- Os NMs, com destaque ao nanotubo de carbono – NTC e grafeno – GRA são uma alternativa de material adsorvente a ser empregado em associação ao tratamento de ciclo completo, uma vez que possuem elevada capacidade de adsorção de agrotóxicos, hormônios e toxinas naturais. Os NMs podem ser reativados de diversas formas e, conseqüentemente, reutilizados em novos processos adsorptivos, enquanto os CAPs e CAGs são utilizados uma única vez.
- Em função do exposto e da escassez de estudos brasileiros sobre a remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs de águas naturais pelo processo de clarificação associado ou não à adsorção em CAP, CAG e NMs, propõe-se o desenvolvimento deste trabalho, conforme os objetivos geral e específicos descritos no item 2.

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos realizados neste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR, do Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU e no Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Água, do Centro de Ciências Agrárias – CCA, na Universidade Estadual de Londrina – UEL.

Inicialmente, na Fase A, foi implementado e validado o método para análise quali-quantitativa dos compostos Atrazina – ATZ, Simazina – SMZ, 17 $\beta$ -estradiol – E2 e 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2. As análises de detecção e quantificação de Microcistinas – MCs foram realizadas por método cromatográfico segundo Yamashita et al. (2017).

Para avaliar a eficiência de remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs pela técnica de tratamento de ciclo completo associada ou não à adsorção em Carvão Ativado Pulverizado – CAP, Carvão Ativado Granular – CAG e Nanomaterial – NM, em escala de bancada, foram amostrados e selecionados os materiais adsorvedores e, posteriormente, realizados experimentos de tratabilidade. O delineamento experimental geral está ilustrado na Figura 8.

De forma geral, para os Experimentos das Fases B, C, e D foram utilizadas as Águas de Estudo – AEs, isentas de cloro, com diferentes concentrações teóricas dos contaminantes de interesse, adicionadas em água ultrapura ou Água bruta – Rio Tibagi, conforme apresentado na Tabela 11. A fim de avaliar a influência, em relação à eficiência de remoção no tratamento, do uso dos contaminantes nas formas de padrão analítico – PD e/ou de produto comercial – PC, foram empregadas ambas as formas, com as mesmas concentrações teóricas nos experimentos B1 a B3. Nas águas de estudo compostas pelos analitos na forma de PC, não foi utilizado o composto 17 $\alpha$ -etinilestradiol – EE2, uma vez que o produto comercial utilizado neste trabalho não apresenta este analito em sua composição.

Para os experimentos relacionados à tratabilidade (B1, B2 e C), as concentrações dos contaminantes de interesse foram adotadas de modo a simular uma situação de contaminação extrema da água bruta do manancial, com proporção de 25 vezes para a ATZ e SMZ e 10 vezes para a MCs, o valor máximo estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Esta legislação não apresenta valores máximos permitidos para os compostos E2 e EE2, portanto, foi realizada uma busca na literatura para definir as concentrações destes compostos nas águas de estudo. Essa busca resultou em concentrações muito discrepantes que variaram de 100 ng L<sup>-1</sup> a 1 mg L<sup>-1</sup> para o E2 e EE2. Sendo assim, optou-se por utilizar a mesma concentração empregada para os agrotóxicos.

Para os experimentos relacionados à caracterização dos materiais adsortivos, foram adotadas concentrações, obtidas após ensaios preliminares para planejamento, que permitissem a viabilização dos mesmos especialmente em função dos valores de limite de quantificação – LQ e tempo de experimento.

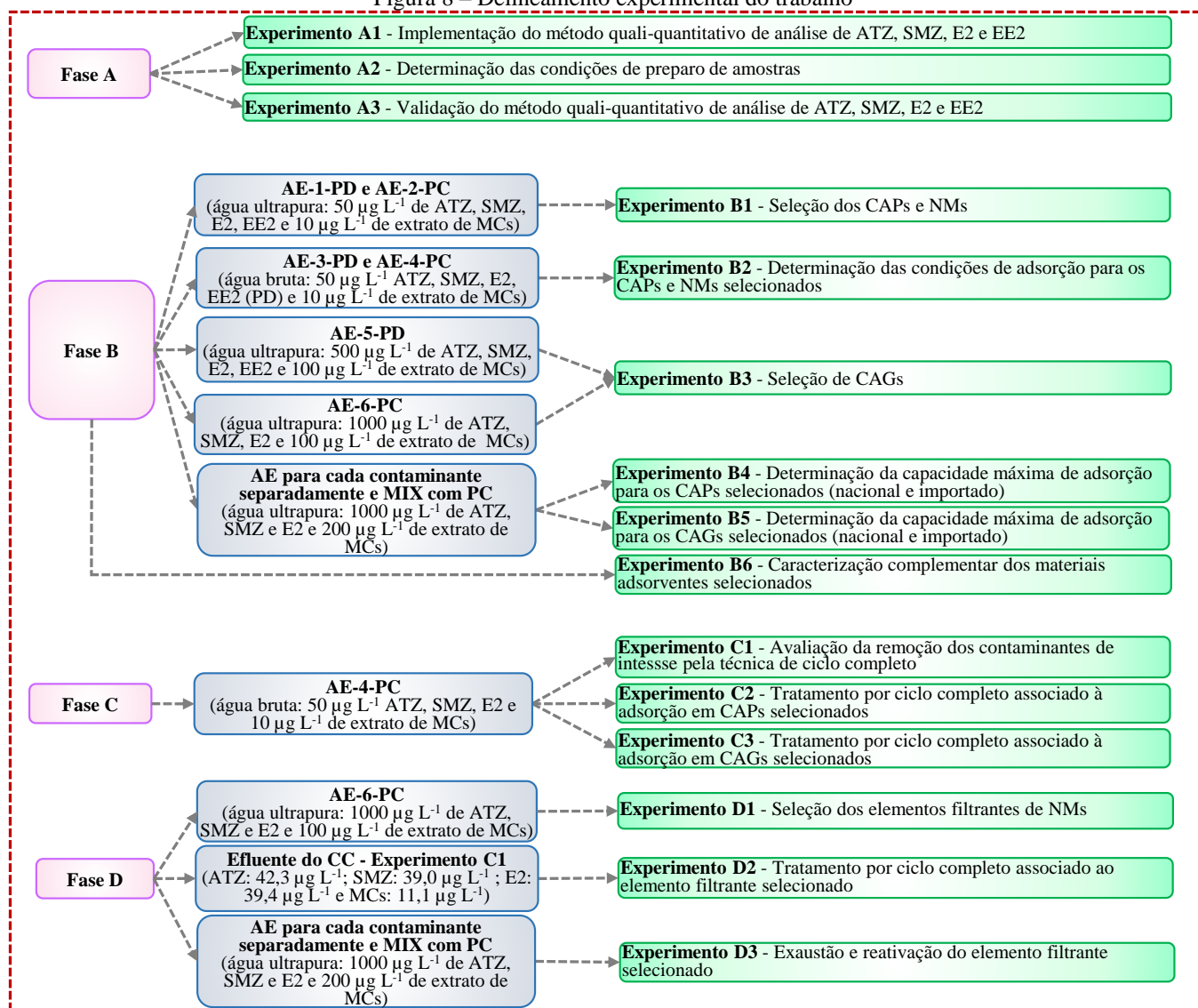
Tabela 11 – Experimentos e características das AEs com as respectivas concentrações teóricas dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC

Experimento	Água de estudo	Água de diluição	Concentração teórica dos compostos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
			ATZ	SMZ	E2	EE2	MCs
B1 – Seleção dos CAPs e NMs	AE-1-PD	Água Ultrapura	50	50	50	50	10
	AE-2-PC						
B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NMs selecionados	AE-3-PD	Água bruta – Rio Tibagi	50	50	50	50	10
	AE-4-PC					-	
B3- Seleção de CAGs	AE-5-PD	Água Ultrapura	500	500	500	500	100
	AE-6-PC		1000	1000	1000	-	
B4 – Isotermas de Adsorção	AE preparada para cada contaminante PC	Água Ultrapura	1000	1000	1000	-	100
B5 – Curvas de Ruptura	AE preparada para cada contaminante - PC	Água Ultrapura	1000	1000	1000	-	400
	AE-MIX – AE contendo todos os contaminantes -PC						
C1, C2 e C3 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção	AE-4-PC	Água bruta – Rio Tibagi	50	50	50	-	10
D1– Seleção dos elementos filtrantes de NMs	AE-6-PC	Água Ultrapura	1000	1000	1000	-	100
D2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes de NMs	Efluente do tratamento por Ciclo Completo <sup>a</sup>	Água bruta – Rio Tibagi	-	-	-	-	-
D3 – Exaustão e reativação dos elementos filtrantes de NMs	AE preparada para cada contaminante	Água Ultrapura	1000	1000	1000	-	100

<sup>a</sup> – Concentração dos contaminantes obtidos no Experimento C1

Fonte: Autor (2020)

Figura 8 – Delineamento experimental do trabalho

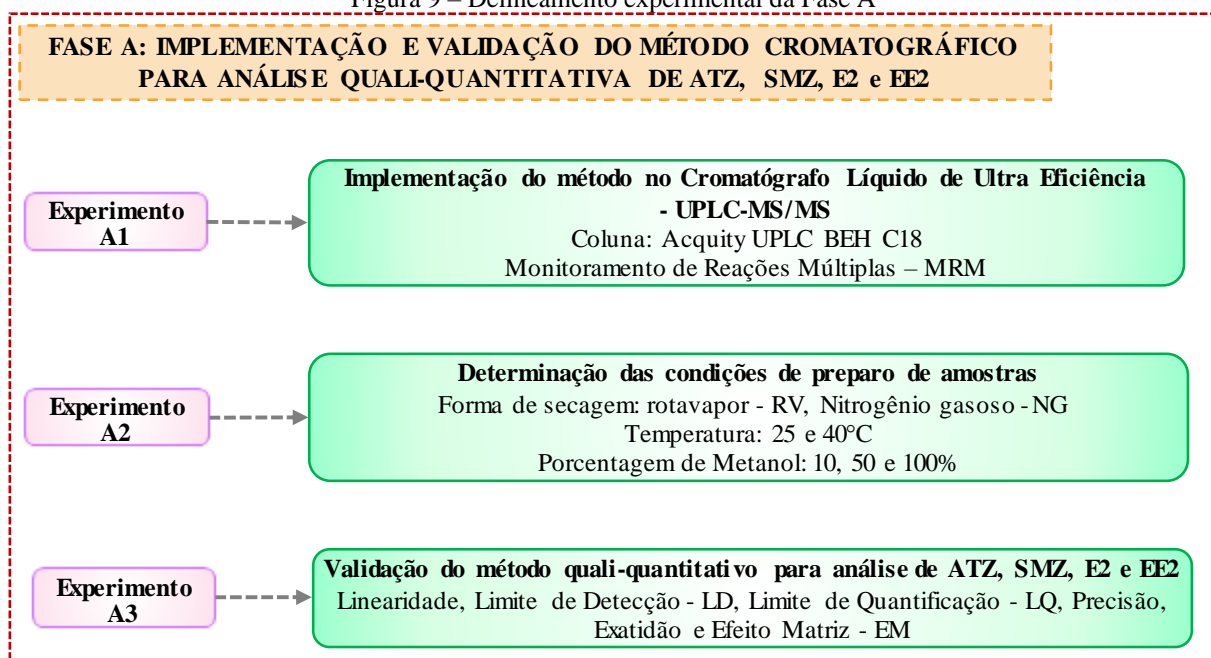


Fonte: Autor (2020)

#### 4.1 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE SMZ, ATZ, E2 e EE2

Para a Fase A, primeiramente foi realizada a implementação do método de análise quali-quantitativa de ATZ, SMZ, E2 e EE2, seguida da definição das condições de preparo de amostras e, posteriormente, da validação do método, sendo estas, 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 (2020)

##### 4.1.1 Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2

Para detecção e quantificação dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e EE2, 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 ATZ (marca Pestanal, estado sólido, grau de pureza de 99,1%, Lote: SZBD158XV), SMZ (marca Pestanal, estado sólido, grau de pureza de 99,9%, Lote: SZBG005XV), E2 (marca Sigma Aldrich, estado sólido, grau de pureza de  $\geq 98\%$ , Lote: SBLR6700V) e EE2 (marca Chemo S. A, estado sólido, grau de pureza de  $\geq 98\%$ ).

A análise cromatográfica dos compostos SMZ e ATZ foi realizada utilizando-se a coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18) com preenchimento de micra 1,7  $\mu\text{m}$  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<sup>-1</sup>, tempo de corrida 10 minutos e volume de injeção de 10  $\mu\text{L}$ . Para ionizar estes agrotóxicos, foi utilizada a ionização por *electrospray* no modo positivo, com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 12), compostas por: água ultrapura 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 12 – Gradiente de fase móvel para análise de ATZ e SMZ no UPLC–MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	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 (2020)

Para a análise cromatográfica dos hormônios E2 e EE2 também foi utilizada a coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18), com as mesmas condições de temperatura, vazão de fase móvel e volume de injeção, porém com tempo de corrida de 8 minutos. Além disso, para estes analitos, foi utilizada a ionização por *electrospray* no modo negativo, com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 13) compostas por: água ultrapura (fase A) e metanol (grau LC-MS, J.T. Baker ou Honeywell) (fase B).

Tabela 13 – Gradiente de fase móvel para análise de E2 e EE2 no UPLC–MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Fase A (%)	Fase B (%)
0,0	0,45	90,0	10,0
0,50	0,45	90,0	10,0
4,0	0,45	5,0	95,0
5,0	0,45	5,0	95,0
5,1	0,45	90,0	10,0
8,0	0,45	90,0	10,0

Fonte: Autor (2020)

Para a implementação da análise quali-quantitativa foi utilizado o método de Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM (ferramenta *Targetlynx* do software *Masslynx*), utilizando-se as seguintes condições: argônio como gás de colisão, com pressão na célula de colisão de 3,5. 10<sup>-3</sup> 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 – N<sub>2</sub>) de

400°C; e fluxo de 800 L h<sup>-1</sup>. Tais condições foram adaptadas de estudos disponíveis na literatura tais como Chiaradia et al., (2008), Morphet e Hancock (2008), Wille, et al., (2010), Anumol et al., (2013), Dara e Mehta (2014), Tavazzi, et al., (2014), Murphy e Doneanu (2015), Fu e Zhai (2016), Rodríguez-González et al., (2016), Pizzutti et al., (2016), Rodrigues et al., (2016), Jurkevicz (2017) e Melo (2017).

A energia de colisão e a voltagem do cone foram otimizadas para cada um dos analitos em função da transição de quebra de massas com maior intensidade de sinal. Posteriormente, foram escolhidas para cada composto, duas transições de massas, sendo uma para quantificação e outra para confirmação. Os parâmetros instrumentais empregados estão apresentados na Tabela 14. A quantificação de cada composto foi realizada por meio da integração automática dos picos utilizando-se a ferramenta *Quanlynx* do *software Masslynx*.

Tabela 14 – Parâmetros cromatográficos empregados para ATZ, SMZ, E2 e EE2 no MRM do UPLC–MS/MS

Composto	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Transição de quantificação (m z <sup>-1</sup> )	Transição de confirmação (m z <sup>-1</sup> )	Voltagem do cone (V)	Energia de colisão (eV)	Tempo de retenção (min)
ATZ	216,1	96,1	174,1	39	23	3,37
SMZ	202,0	96,0	124,0	40	40	2,81
E2	271,2	145,1	183,1	65	40	3,22
EE2	295,2	145,0	158,9	60	37	3,21

Fonte: Autor (2020)

Para garantir que o método de análise de contaminantes em água conduza a resultados confiáveis, foi realizada sua validação de acordo com as diretrizes estabelecidas pela ANVISA (2003) e INMETRO (2016). É importante ressaltar que a fase A, de implementação e validação do método de análise quali-quantitativa dos contaminantes 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 público, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PIMENTA, 2019; KAWATA, 2019).

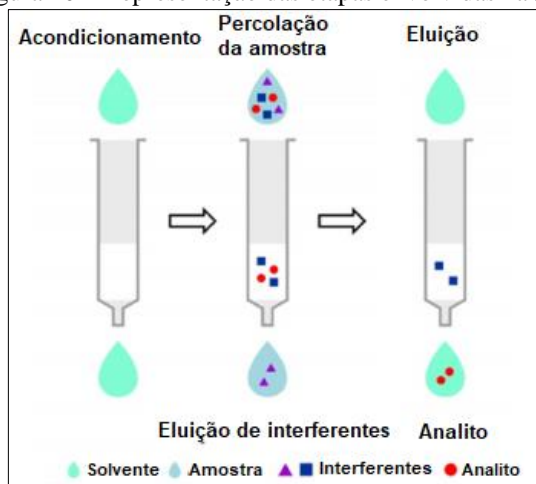
#### 4.1.2 Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras

O preparo de amostras foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Sodré et al. (2010), Montagner et al. (2014), Melo (2017) e Jurkevicz (2017). Primeiramente, as alíquotas de 500 mL 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 porosidade de 1,2  $\mu\text{m}$  na parte inferior, 500 mg de sílica, seguidas de mais 2 membranas de mesma porosidade na parte superior. Estes foram acoplados a um sistema de vácuo para passagem da amostra pela sílica, operado com pressão de 100 a 300 mm Hg em bomba de vácuo (modelo TE-058, da marca Tecnal), com vazão variando entre 8 e 10  $\text{mL min}^{-1}$ .

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 a 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, para posterior secagem, conforme a Figura 10.

Figura 10 – Representação das etapas envolvidas na SPE



Fonte: adaptado de Caldas et al. (2011)

Para definição das condições de secagem e resuspensão de amostras foram utilizadas duas formas de secagem, o rotavapor – RV e o fluxo de nitrogênio gasoso - NG, empregadas as temperaturas de 25 e 40°C, para o banho maria, e a concentração de metanol para resuspensão dos analitos, com soluções com 10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura, conforme a Tabela 15.

Para tanto, 12 amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas com 500  $\text{ng L}^{-1}$  de padrões de SMZ, ATZ, E2 e EE2. 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 a 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 (fluoreto de polivinilideno) com porosidade média de 0,22  $\mu\text{m}$  e armazenadas em *vials* de 2 mL de capacidade volumétrica, com septo de camada dupla e tampa roscável, em freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para posterior análise no UPLC–MS/MS.

Tabela 15 – Condições experimentais de secagem e resuspensão utilizadas no teste para preparação de amostras

Concentração de SMZ, ATZ, E2 e EE2 ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Forma de secagem	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Porcentagem de metanol para resuspensão (%)	Abreviação
500	Rotavapor - RV	25	10	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 100%
		40	10	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 100%
	Nitrogênio gasoso – NG	25	10	NG 25 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	NG 25 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	NG 25 $^{\circ}\text{C}$ 100%
		40	10	NG 40 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	NG 40 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	NG 40 $^{\circ}\text{C}$ 100%

Fonte: Autor (2020)

#### 4.1.3 Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2

A validação do método quali-quantitativo foi realizada de acordo com as diretrizes da ANVISA (2003) e do INMETRO (2016), 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2 com concentrações variando de  $0,16\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  a  $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . Para isso, massas secas dos padrões foram mensuradas em balança analítica (MS204S/A04, marca Mettler Toledo) e dissolvidas em metanol (grau HPLC, da marca J.T. Baker), constituindo uma solução estoque com concentração de  $500\text{ mg L}^{-1}$ , 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; 25,0; 50,0; 100,0 e 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

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 (2016), a equação da reta que expressa essa relação foi elaborada tomando como base a Equação 1.

$$y = ax + b \quad \text{Equação 1}$$

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.

A partir da Equação 1 foi elaborada a curva de respostas das áreas para cada composto, e a partir dela determinado o coeficiente de determinação –  $R^2$ , que expressa a relação entre a variabilidade das variáveis de sinal medido (área do pico) e a concentração do analito, 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 –  $R^2$ , foi determinado o coeficiente de correlação linear – r, utilizado para indicar o quanto a reta está adequada ao modelo

matemático apresentado na Equação 3. De acordo com as recomendações da ANVISA (2003), foram considerados satisfatórios valores de r superiores a 0,99.

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

Em que:

r = Coeficiente de correlação;

#### 4.1.3.2 Limites de Detecção – LD e Quantificação – LQ

A determinação do Limite de Detecção – LD e Limite de Quantificação – 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2 que o método cromatográfico é capaz de detectar, sem necessariamente quantificar. Para tanto, foram utilizadas as recomendações descritas pela 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 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

$DP_a$  = 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2 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 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

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

IC = Inclinação média das curvas;

#### 4.1.3.3 Precisão e exatidão

De acordo com ANVISA (2003), em métodos analíticos visando a determinação de compostos específicos, a precisão 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).

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

Para tanto, amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas em triplicata com Padrão – PD (descritos no Item 4.1.1) e Produto Comercial – PC de ATZ e SMZ (produto Primatop SC, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de 250 g L<sup>-1</sup> de ATZ e de 250 g L<sup>-1</sup> SMZ) e E2 (Laboratório Libbs, comprimidos de 1 mg, lote 19C0107) a partir de solução estoque de 500 mg L<sup>-1</sup> em metanol, de modo a se obter amostras com 200, 500 e 1000 ng L<sup>-1</sup>. Assim, 500 mL de água ultrapura (branco) e de amostras contendo os analitos foram preparadas de acordo com a condição selecionada de secagem e resuspensão (descrita no Item 5.1.2), para posterior análise em 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 (ng L<sup>-1</sup>);

$C_t$  = Concentração teórica (ng L<sup>-1</sup>).

A precisão intermediária (precisão inter-corrída) 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 do modo de injeção não acarretaria na variação dos dados (ANVISA, 2003).

Além disso, também foram calculados os valores de DPR (Equação 7) em relação às porcentagens de recuperação obtidas intracorrída e intercorrídas. A ANVISA (2003) estabelece o valor máximo de 5% para o DPR, no entanto, Montagner et al. (2014), em seu estudo de validação, utilizou águas de estudo fortificadas com 150 e 1000 ng L<sup>-1</sup> e admitiu DPR de até 20% para concentrações baixas.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

DPR = Desvio Padrão Relativo (%);

DP = Desvio Padrão;

CMD = concentração média determinada (µg L<sup>-1</sup>).

Sendo assim, o método foi considerado preciso se os valores de DPR resultassem inferiores a 20% (Equação 7), conforme recomendado por Montagner et al. (2014), e exato para recuperações na faixa de 70 a 130% (Equação 6), seguindo critério de ANVISA (2003).

#### 4.1.3.4 Efeito Matriz – EM

O EM foi avaliado comparando-se a curva de calibração padrão, elaborada de acordo com o 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2 nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 µg L<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas de acordo com a condição selecionada de secagem e resuspensão (Item 4.1.2) para posterior análise em 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 por solvente, de forma a verificar o realce ou supressão dos valores das áreas respostas, obtidas de cada respectiva curva, conforme Equação 8.

$$EM (\%) = \left( \frac{IC_{CM} \times 100.}{IC_{CS}} \right) - 100 \quad \text{Equação 8}$$

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

A especificidade/seletividade é 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), os métodos cromatográficos que utilizam a espectrometria de massas, bem como as transições/quebras de moléculas para confirmação e quantificação do analito, são capazes de atestar a seletividade do método.

Dessa forma, para verificar a especificidade/seletividade do método foram comparados os cromatogramas de amostras fortificadas com padrões de ATZ, SMZ, E2 e EE2 com os cromatogramas de pontos considerados “brancos”, contendo apenas metanol, buscando identificar a ocorrência de sinais de ruídos na região do tempo de retenção dos compostos de interesse, além de avaliar possíveis variações no tempo de retenção.

#### 4.1.4 Método cromatográfico quali-quantitativo de análise de MC-LR

Para a detecção e quantificação de MCs foi utilizado o método implementado e validado por Yamashita et al. (2017). Para tanto, foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas – UPLC-MS/MS (Waters), empregando-se o Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM, com modo de ionização por *eletrospray* positivo. Os íons monitorados foram  $m/z$  995,39→135,13 para MC-LR. A coluna empregada foi C18 (Acquity UPLC HSS C18 1,8  $\mu$ m, 2,1x100 mm), separação cromatográfica de modo gradiente, conforme a Tabela 16, compostas por: água ultrapura 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), vazão de 0,3 mL min<sup>-1</sup> e tempo de corrida de 5,14 min. Os valores de LD e o LQ para este método foram de 0,54 e 1,81  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 16 – Gradiente de fase móvel para análise de MC-LR no UPLC–MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	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 (2020)

## 4.2 CEPAS DE MICRORGANISMOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Para a realização dos experimentos foi utilizada a cepa toxigênica de *Microcystis* sp. TAC95, selecionada por produzir grandes quantidades de microcistinas-LR – MC-LR. A cepa TAC95 foi cedida pelo Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão*.

A cultura da cepa TAC95 (Figura 11) foi mantida através de inoculações quinzenais em meio ASM-1 (GORHAM, 1964) estéril (autoclavado a 121°C durante 20 min) a 10%, em triplicata, em tubos de ensaio de 22 mL com 10 mL de meio e, em duplicata, em erlenmeyers e 125 mL com 20 mL de meio. Para o desenvolvimento das culturas, as cepas foram mantidas à temperatura de 25°C e iluminação de 35  $\mu\text{e m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com fotoperíodo de 12 h d<sup>-1</sup> e agitação manual diária.

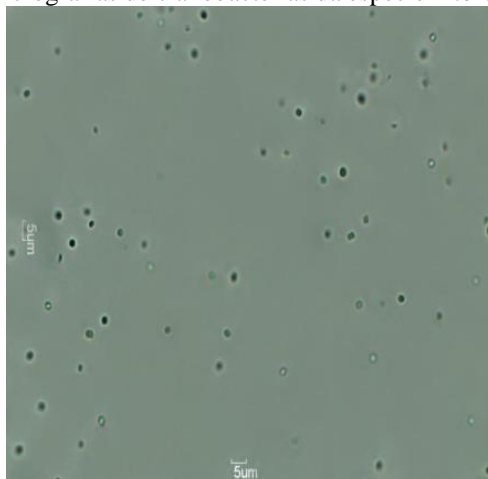
Figura 11 – Cepas de *Microcystis* sp. – TAC 95

Fonte: Autor (2020)

Sob essas condições, as culturas da cepa TAC95, apresentaram, 15 dias após inoculação, densidades celulares e concentrações de MCs da ordem de 10<sup>7</sup> cel mL<sup>-1</sup> e

2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e células individualizadas, com tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$ , como apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Fotomicrografias de cianobactérias da espécie *Microcystis* sp. – TAC95

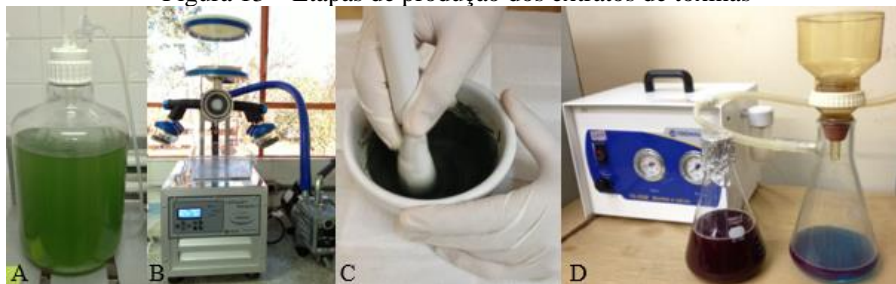


Fonte: Autor (2020)

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE MCS

Para produção dos extratos de MCs optou-se pelo desenvolvimento das culturas em mesocosmos de *Microcystis* sp. – TAC95, em frascos transparentes com capacidade volumétrica de 20L, para cultura com tampa e sistema de aeração autoclaváveis. As cepas foram inoculadas a 20% e mantidas sob as mesmas condições especificadas para o cultivo, com aeração contínua por 15 dias. Posteriormente, as culturas foram centrifugadas a 1521 g por 20 minutos, para obtenção de biovolume. Após o descarte do sobrenadante, os biovolumes foram congelados a  $-20^{\circ}\text{C}$  e submetidos a 3 séries de congelamento/descongelamento, liofilizados, macerados e resuspenso em água ultrapura. Por fim, o extrato foi filtrado em membrana de PVDF, com porosidade média de 0,2  $\mu\text{m}$  (Millipore), e armazenado a  $-20^{\circ}\text{C}$  até momento de uso (Figura 13).

Figura 13 – Etapas de produção dos extratos de toxinas



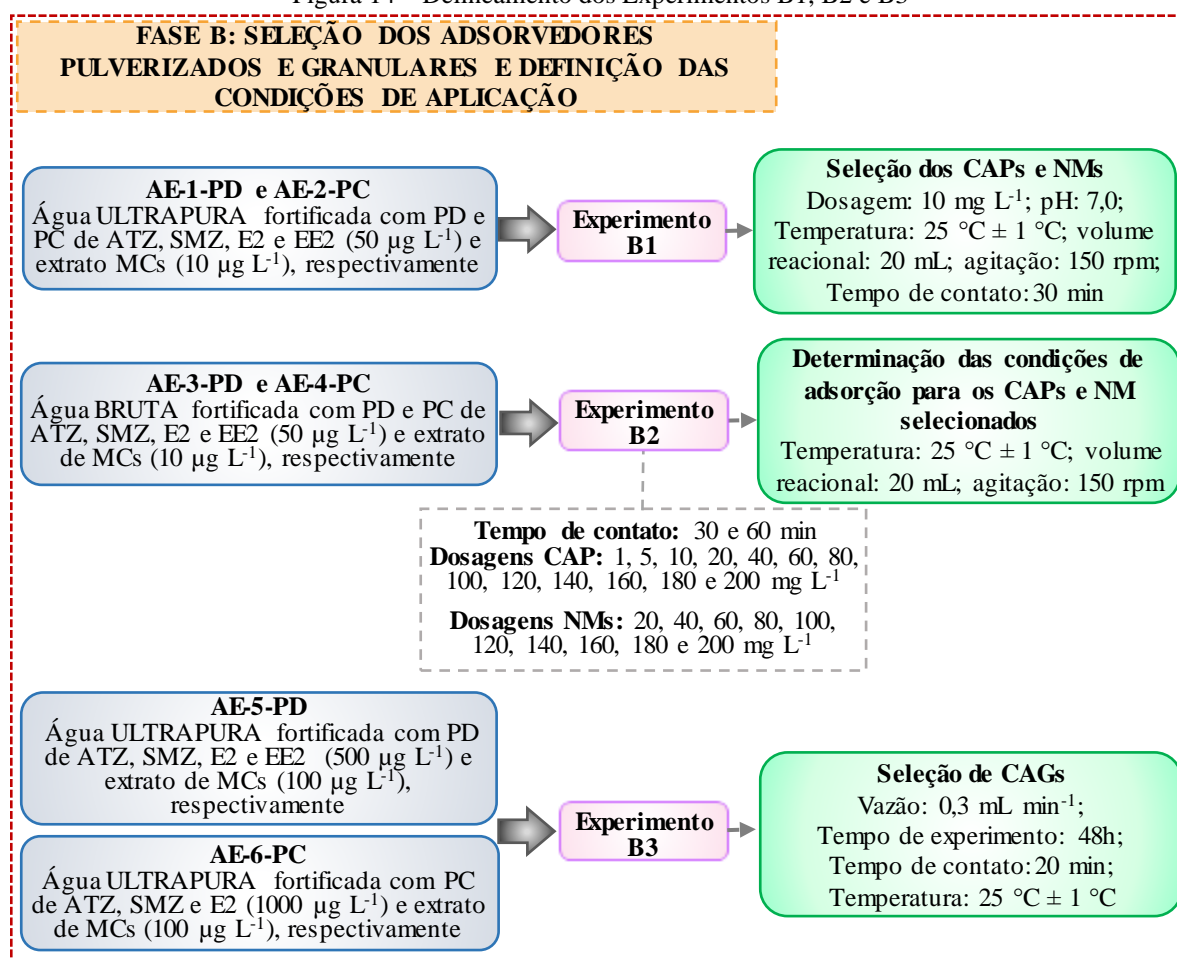
A= Frasco de cultura de 20L após 15 dias da inoculação; B= Processo de liofilização dos biovolumes; C= Maceração do biovolume seco; D= Filtração da suspensão de biovolume seco

Fonte: Autor (2020)

#### 4.4 FASE B – SELEÇÃO, DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS ADSORVEDORES PULVERIZADOS E GRANULARES

Na Figura 14 é apresentado o delineamento experimental empregado nos Experimentos B1, B2 e B3.

Figura 14 – Delineamento dos Experimentos B1, B2 e B3



AE-PC não apresenta o hormônio EE2 em sua composição.

Fonte: Autor (2020)

Inicialmente, foram amostrados 14 CAPs e 7 CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional, seguidos de sua caracterização quanto a origem, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas. Após a amostragem, os mesmos foram caracterizados em relação ao Número de Iodo – NI, de acordo com as diretrizes da NBR 12073/1991 – MB 3410 (ABNT, 1991) e ao Índice de Azul de Metileno – IAM, de acordo com a *Japanese Industrial Standard JIS 1474/2014* (JIS, 2014).

Além destes carvões, para realização deste trabalho, foram amostrados mais dois CAPs (CAP 15 e 16) e dois CAGs (CAG 8 e 9), cedidos pela empresa Tobasa Bioindustrial, totalizando 16 CAPs e 9 CAGs, conforme Tabela 17. A determinação dos NI e IAM dos carvões utilizados foi realizada pela empresa AlphaCarbo Industrial Ltda.

Os CAPs nacionais possuem ativação física, sendo treze de origem vegetal e animal, tendo como matéria-prima o babaçu, pinus, madeira, coco e osso. Já os três CAPs importados, possuem ativação química e são de origem mineral. Os CAGs nacionais possuem ativação física, sendo oito de origem vegetal e animal, oriundos do babaçu, coco e osso, e um CAG importado, de origem mineral e ativação química.

Tabela 17 – Caracterização dos CAPs e CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM

Índice	Tipo	Origem	Ativação	Matéria-prima	NI (mg g <sup>-1</sup> )	IAM (mg g <sup>-1</sup> )
CAP1		Vegetal	Física	Babaçu	853	75
<b>CAP2</b>		Vegetal	Física	Babaçu	934	88
CAP3		Vegetal	Física	Pinus	629	42
CAP4		Vegetal	Física	Pinus	862	108
<b>CAP5</b>		Vegetal	Física	Pinus	942	134
CAP6 <sup>(*)</sup>		Mineral	Química	Mineral betuminoso	966	142
CAP7 <sup>(*)</sup>		Mineral	Química	Carvão Mineral	1130	203
<b>CAP8<sup>(*)</sup></b>	Pulverizado	Mineral	Química	Carvão Mineral	1098	199
<b>CAP9</b>		Vegetal	Física	Madeira	1019	171
CAP10		Vegetal	Física	Madeira	765	116
CAP11		Vegetal	Física	Madeira	621	98
<b>CAP12</b>		Animal	Física	Osso	4	16
CAP13		Vegetal	Física	Madeira	465	67
<b>CAP14</b>		Vegetal	Física	Coco	770	133
<b>CAP15</b>		Vegetal	Física	Babaçu	695	57
<b>CAP16</b>		Vegetal	Física	Babaçu	780	112
CAG1		Vegetal	Física	Endocarpo coco	936	54
CAG2		Vegetal	Física	Endocarpo coco	910	79
<b>CAG3</b>		Animal	Física	Osso	21	11
CAG4		Vegetal	Física	Endocarpo coco	850	-
<b>CAG5</b>	Granular	Vegetal	Física	Endocarpo coco	976	190
CAG6		Vegetal	Física	Endocarpo coco	845	81
<b>CAG7<sup>(*)</sup></b>		Mineral	Química	Carvão Mineral	1117	199
<b>CAG8</b>		Vegetal	Física	Babaçu	705	59
<b>CAG9</b>		Vegetal	Física	Babaçu	683	51

<sup>(\*)</sup> CAPs importados; negrito: CAs utilizados

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2019)

Com base na amostragem de carvões, foram selecionados para utilização nesse trabalho os CAPs e CAGs de cada matéria-prima, que apresentaram maiores valores de NI e IAM. O NI está relacionado à microporosidade do carvão ativado, por requerer poros com abertura inferior a 1 nm, necessários para adsorção de moléculas pequenas, como ocorre para a ATZ, SMZ, E2 e EE2, com tamanho médio de 10 Å e massa molecular da ordem de 250 Da. Já o IAM está relacionado à mesoporosidade, pois requer poros com abertura próxima a 2 nm,

necessários para moléculas maiores, como a MC-LR, com tamanho médio entre 1,2 a 2,6 nm, e massa molecular entre 950 a 1050 Da (WARHURST et al.,1997 e EL-HENDAWY et al., 2001). Dessa forma, foram utilizados para o Experimento B1, 8 CAPs (2, 5, 8<sup>(\*)</sup>, 9, 12, 14, 15 e 16) e 5 CAGs (3, 5, 7<sup>(\*)</sup>, 8 e 9).

Segundo a NBR 12073/1991, os carvões ativados pulverizados, aplicados no tratamento de água para abastecimento público, devem apresentar NI com valores superiores 600 mg g<sup>-1</sup>. Sendo assim, dentre os carvões selecionados, o CAP 12, de origem animal, não atende aos requisitos para aplicação no tratamento de água para abastecimento público, uma vez que apresenta NI de 4 mg g<sup>-1</sup>. Entretanto, este carvão ativado foi utilizado no Experimento B1 por apresentar diferente material de partida para produção dos carvões.

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). No laudo enviado pela CT NANO com as características de cada NM, não foi informado o tipo de funcionalização que o NTC1-F e NTC2- F foram submetidos.

Outros três NTCs (NTC3, NTC3 com tratamento térmico – NTC3-T e NTC3 com tratamento oxidativo – NTC3-O) foram concedidos em parceria técnica 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 NMs utilizados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Caracterização dos nanomateriais em relação ao material, tipo de tratamento, número de camadas, diâmetro de poros e distribuição de comprimento

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 <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			-

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio

Fonte: Autor (2020)

#### 4.4.1 Experimento B1 – Seleção dos CAPs e NM

Para realização do Experimento B1 de seleção dos CAPs e NMs foram utilizadas duas águas de estudo AE-1-PD e AE-2-PC, preparadas com água ultrapura fortificada com os contaminantes de interesse nas formas de PD e PC, respectivamente, de modo a resultar em concentrações da ordem de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ, E2 e EE2 e de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs.

Adotou-se a dosagem de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para os CAPs e NMs, visto que, segundo a literatura (MELO, 2017; FUKUMOTO e KURODA, 2019), dosagens superiores a esta poderiam levar à adsorção completa dos contaminantes impossibilitando a seleção dos adsorventes.

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

- CAPs: CAP2, CAP5, CAP8<sup>(\*)</sup>, CAP9, CAP12, CAP14, CAP15 e CAP16;
- NMs: GRA; NTC1, NTC1-F, NTC2, NTC2-F, NTC3, NTC3-T e NTC3-O.

Para dosagem, as suspensões foram preparadas a partir da adição das massas de CAPs e NMs, previamente secas em estufa a  $103 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, em tampão fosfato de Sorensen ( $\text{pH} = 7,0$ ), preparado de acordo com Morita e Assumpção (2009), a fim de evitar alterações nos valores de pH e influenciar na eficiência do processo de adsorção, comprometendo a etapa de seleção dos adsorventes.

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  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , em mesa agitadora (modelo NT 214, marca Nova Técnica). Em função das concentrações residuais dos contaminantes após 30 minutos, foram selecionados os CAPs (nacional e importado) e NM de maior eficiência. Em seguida, amostras de 1 mL foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF, com porosidade média de  $0,22 \mu\text{m}$  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 dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### **4.4.2 Experimento B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados**

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 no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Para tanto, foram preparadas duas águas de estudo AE-3-PD e AE-4-PC, compostas por água bruta do rio Tibagi, fortificadas com analitos nas formas de PD e PC, respectivamente, de modo a resultar em concentrações da ordem de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ, E2 e EE2 e de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs.

O experimento foi realizado em frascos de vidro âmbar de 60 mL, com volume reacional de 20 mL, dosagens de CAPs de 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 140,0; 160,0; 180,0 e 200,0  $\text{mg L}^{-1}$  e de NMs de 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 140,0; 160,0; 180,0 e 200,0  $\text{mg L}^{-1}$ , para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, simulando dois pontos de aplicação dos adsorventes: na captação de água, resultando em tempo aproximado de contato de 60 minutos e após o processo de coagulação nas ETAs, resultando em tempo aproximado de contato de 30 minutos. As condições experimentais (temperatura e agitação), amostragem, preparação e análise das concentrações residuais dos contaminantes de interesse foram as mesmas das empregadas no Experimento B1.

#### **4.4.3 Experimento B3 – Seleção do CAG**

Para a seleção do CAG de maior eficiência, foram utilizados 5 CAGs (CAG3, CAG5, CAG7<sup>(\*)</sup>, CAG8 e CAG9), dos quais 4 são de produção nacional e 1 é importado. Para determinar a espessura de material granular de cada um dos filtros de CAG - FCAGs a fim de resultar em tempo de contato de 20 minutos entre os contaminantes e o material granular, foi determinada a porosidade dos mesmos.

##### **4.4.3.1 Determinação da porosidade dos CAGs**

Primeiramente, foi determinada a massa específica –  $\gamma_s$  dos CAGs, de acordo com as diretrizes da NBR 6508/2014. Para tanto, os CAGs foram secos em estufa (modelo MA033/288, da marca Marconi) a  $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas e a análise foi realizada utilizando-se picnômetros de 500 mL.

Posteriormente, foi determinada a massa específica aparente seca –  $\gamma_d$  dos CAGs, obtida 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 9.

$$e = \frac{\gamma_s}{\gamma_d} - 1 \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

$e$  = Índice de vazios;

$\gamma_s$  = Massa específica dos sólidos ( $\text{g cm}^{-3}$ );

$\gamma_d$  = Massa específica seco aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

E por fim, com o índice de vazios, pôde-se determinar indiretamente a porosidade do material por meio da Equação 10.

$$n = \frac{e}{1 + e} (\%) \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

$n$  = Porosidade do material em porcentagem;

$e$  = Índice de vazios;

#### 4.4.3.2 Seleção do CAG

Para seleção do CAG, foi realizado o Experimento B3 de filtração/adsorção em escala de bancada. Inicialmente, os CAGs foram previamente secos em estufa (modelo MA033/288, da marca Marconi) a 103 °C, durante 24 horas, pesados e imersos em água ultrapura, sob agitação de 150 rpm, em mesa agitadora (modelo TE-058, da marca Tecnal) por 24 horas, com temperatura de 25 °C, a fim de saturar os poros de adsorção.

A seleção de CAG foi realizada em duas etapas, sendo a primeira com AE-5-PD contendo PD dos contaminantes de interesse, fortificada com concentração 10 vezes maior que a adotada no Experimento B1 (500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ, E2, e EE2 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de MCs), visto que trabalhos anteriores, como Mello (2017), que utilizou concentrações iniciais de 69,0 e 38,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e SMZ, respectivamente, e apresentou dificuldades na seleção do CAG devido as baixas concentrações residuais das amostras após filtração/adsorção.

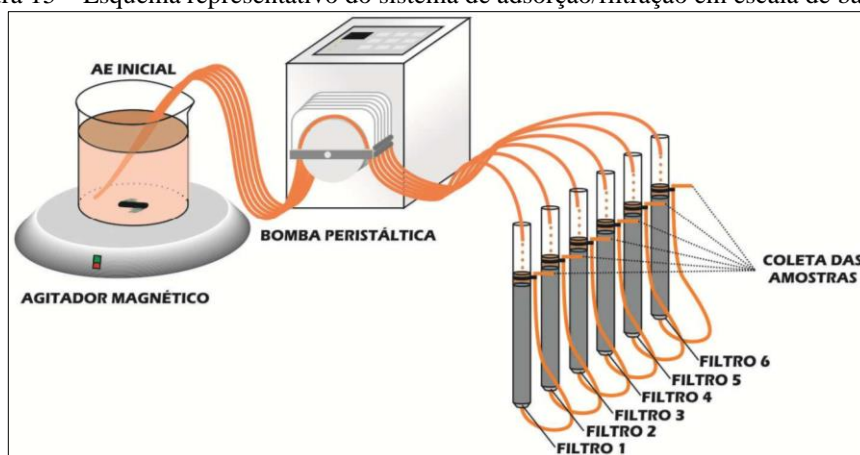
No entanto, após a filtração/adsorção em CAG para a AE-5-PD, as concentrações residuais dos contaminantes de interesse resultaram inferiores aos valores de LQs do método

cromatográfico, com exceção das MCs, que foram quantificadas, utilizando-se a concentração teórica inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Assim, foi preparada a AE-6-PC, fortificada com PC, com concentrações majoradas dos compostos, de modo a obter concentrações da ordem de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  de PC de ATZ, SMZ e E2 (20 vezes maior que a adotada no Experimento B1), respectivamente.

O experimento foi realizado em escala de bancada, com escoamento contínuo e duração de 48 horas, segundo Kawahigashi et al., (2014) e ilustrado na Figura 15. O sistema de adsorção em CAG foi composto por:

- Dois béqueres com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento das águas de estudo, disposto sobre um agitador magnético (Mod. 114, marca Nova Ética), visando manter a homogeneidade do 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, cada qual contendo 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 filtração/adsorção, com altura de variável de CAG devidamente compactados para os cinco filtros que receberam a AE-5-PD e a AE-6-PC.

Figura 15 – Esquema representativo do sistema de adsorção/filtração em escala de bancada



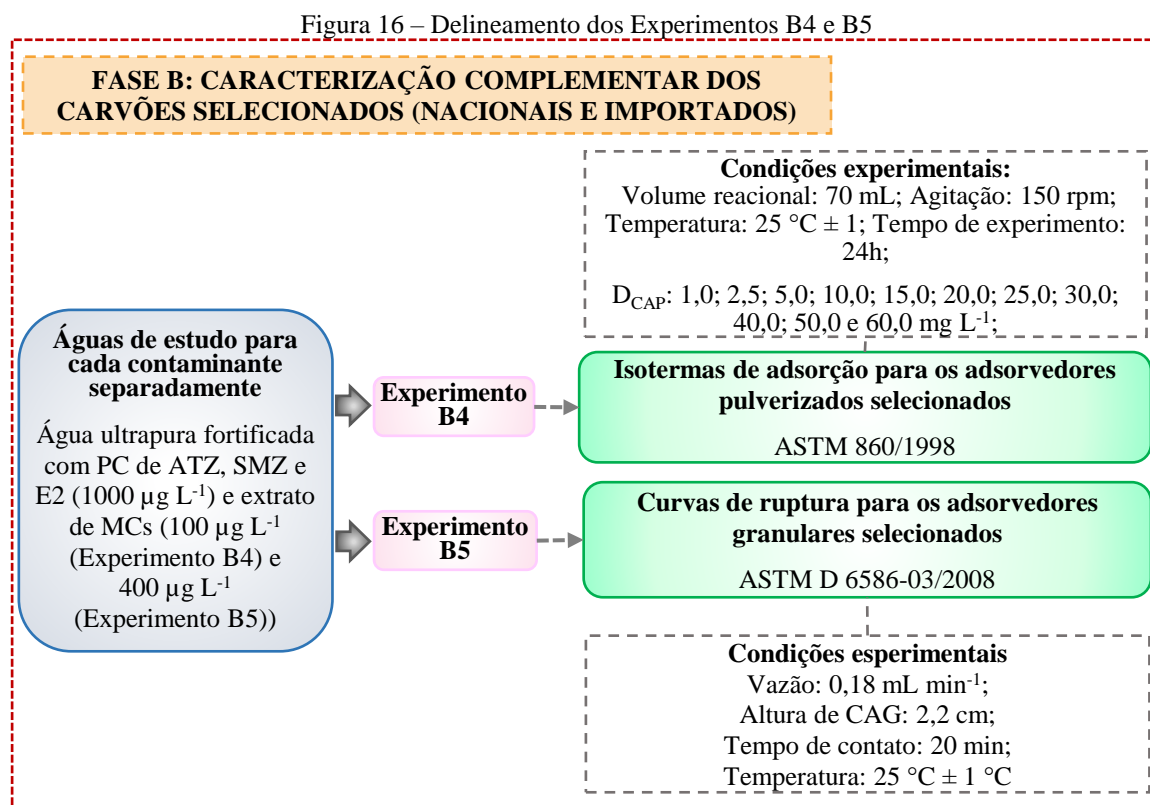
Fonte: Adaptado de Kawahigashi (2012)

A bomba peristáltica foi regulada e aferida para conduzir simultaneamente uma vazão constante de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , para o topo de cada um dos FCAGs, resultando em um tempo de contato de 20 minutos.

Para selecionar o CAG de maior eficiência para adsorção dos contaminantes, em ambas as águas de estudo, foi realizada para cada FCAG, coleta contínua do filtrado, totalizando uma amostra representativa de 1 L após 48 horas do volume total tratado. Em seguida, as amostras foram preparadas de acordo com as condições selecionadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC– MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### 4.4.4 Caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados)

Após selecionar os adsorvedores pulverizados e granulares para adsorção dos contaminantes de interesse, foi realizada a caracterização complementar desses adsorventes, visando obter características individuais de cada material que pudessem justificar os resultados obtidos nos Experimentos e processo adsorativo dos analitos. Na Figura 16 é apresentado o delineamento dos Experimentos B4 e B5.



Fonte: Autor (2020)

Foram elaboradas as isotermas de adsorção e curvas de ruptura para os CAPs e CAGs selecionados, respectivamente, utilizando-se águas de estudo preparadas para cada contaminante, compostas por água ultrapura fortificada com produto comercial, a fim de proporcionar concentrações da ordem de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ e E2, e 100 e  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, para os Experimentos B4 e B5, respectivamente. Além disso, também foi preparada outra água de estudo denominada MIX, contendo ATZ, SMZ, E2 e MCs, utilizando as mesmas concentrações das águas de estudo individuais.

Os adsorventes selecionados foram caracterizados em relação à Área de Superfície Específica – Área de BET e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  (equipamento Autosorb 1MP – Quantachrome), no Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP em Piracicaba-SP. Os cálculos das áreas e dos volumes específicos de microporos e de mesoporos foram realizados utilizando os métodos gráficos  $\alpha$ -plot e t-plot.

Além disso, foi realizada a análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV., conforme descrito nos Itens 4.4.4.4 e 4.4.4.5.

#### **4.4.4.1 Experimento B4 – Isotermas de adsorção para os CAPs selecionados**

A determinação da capacidade máxima de adsorção dos CAPs selecionados foi realizada de acordo com a ASTM D 3860/98, com modificações, sendo utilizadas águas de estudo preparadas para cada contaminante individualmente, conforme descrito no Item 4.4.4. Para tanto, os experimentos foram realizados em escala de bancada, em frascos de vidro com volume reacional de 70 mL, sob agitação de 150 rpm, temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , em mesa agitadora com controle de temperatura (modelo NT 214, marca Nova Técnica). As suspensões de CAPs foram preparadas a partir da adição das massas de adsorventes, previamente secas em estufa a  $103^\circ\text{C}$  por 24 horas, em tampão fosfato de Sorensen ( $\text{pH} = 7,0$ ).

Considerando o CAP selecionado, para a ATZ, SMZ e MCs foram utilizadas dosagens de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 e  $60,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Já considerando o CAP selecionado para o E2, foram utilizadas dosagens de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ . As isotermas não foram elaboradas para o NM selecionado, uma vez que foram requeridas elevadas dosagens do mesmo para atender aos limites determinados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) em relação aos analitos ATZ, SMZ e MCs, não justificando o emprego deste adsorvente aplicado em suspensão.

As amostras foram coletadas a cada 3 horas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de 0,22  $\mu\text{m}$  e congeladas a  $-20^\circ\text{C}$ , para posterior análise UPLC-MS/MS, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4. O tempo de equilíbrio foi definido quando a diferença entre as concentrações residuais de cada contaminante, para cada dosagem de CAP, resultassem inferiores a 5% em análises consecutivas.

Após a obtenção das concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs, os dados foram ajustados para a isoterma de Freundlich, para obtenção do coeficiente de correlação de Pearson ( $R^2$ ) e da capacidade de máxima adsorção para os CAPs, conforme a Equação 11.

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

$q_e$  – Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  – Concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K$  e  $n$  – Coeficientes determinados empiricamente.

#### 4.4.4.2 Experimento B5 – Curvas de ruptura para os CAGs selecionados

Para determinar a capacidade máxima de adsorção para os CAGs selecionados, foram elaboradas curvas de ruptura e utilizadas águas de estudo preparadas para cada contaminante individualmente, conforme descrito no Item 4.4.4. Este experimento foi realizado segundo a ASTM D 6586-03/2008, com adaptações, no qual foram utilizados FCAGs, com altura de 2,2 cm de CAG devidamente compactados, vazão de alimentação constante de  $0,18 \text{ mL min}^{-1}$  encaminhada ao topo dos filtros e tempo de contato de 20 minutos.

As coletas foram realizadas duas vezes ao dia, durante o primeiro mês de experimento, em seguida as coletas passaram a ocorrer uma vez por semana, na qual as amostras foram imediatamente filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de  $0,22 \mu\text{m}$  e congeladas a  $-20^\circ\text{C}$ , para posterior análise UPLC-MS/MS.

O tempo de equilíbrio ou de encerramento do experimento foi definido, a partir do momento em que a concentração dos contaminantes no efluente de saída do filtro igualasse à de entrada. Utilizando as concentrações residuais obtidas ao longo do experimento, foram construídas curvas de ruptura para os CAGs e calculadas as capacidades adsorptivas considerando os tempos útil, correspondente ao início de transpasse quando a concentração residual de ATZ, SMZ, E2 e MCs atinge 5% –  $q_{e\text{útil}}$ , e o tempo de exaustão, correspondente ao

tempo quando a concentração residual de ATZ, SMZ, E2 e MCs se iguala à concentração inicial –  $q_{e\text{total}}$ , utilizando a Equação 12.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times Q \times t \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

$q_e$  – Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );

$C_0$  – Concentração inicial do contaminante na fase líquida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

$C_f$  – Concentração em determinado tempo do contaminante na fase líquida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

$m$  – Massa de carvão utilizada em cada FCAG (g);

$Q$  – Vazão de entrada no topo do filtro ( $\text{L dia}^{-1}$ );

$t$  – Tempo de saturação do CAG (dia).

#### 4.4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR

Para avaliar os grupos funcionais presentes nos materiais adsorptivos, empregou-se a análise de espectroscopia de infravermelho associada ao sensor de reflectância total atenuada – ATR realizada em espectrofotômetro Frontier FTIR (PerkinElmer, EUA), que utiliza um cristal de diamante com suporte de seleneto de zinco.

Após testes preliminares, definiu-se o modo de preparação da amostra que consistiu em adicionar 3 gotas de glicerina aos adsorventes pulverizados e granulares, e utilização de glicerina como *background* (branco). Uma alíquota de 200  $\mu\text{L}$  de cada amostra foi depositada sobre o cristal, no qual foi aplicado um torque de 35 N com o braço articulado. O espectro foi adquirido na resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras foram realizadas na faixa de espectro entre 650  $\text{cm}^{-1}$  e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para avaliar as características morfológicas da superfície dos carvões ativados pulverizados e granulares, utilizou-se à técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise – LMEN, na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

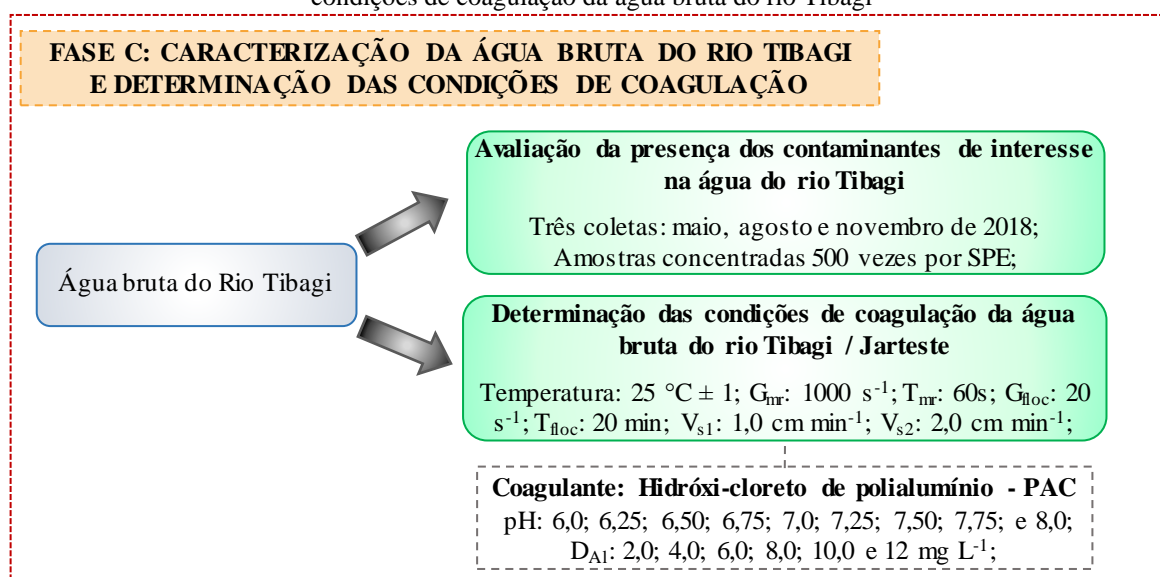
As amostras inicialmente passaram pelo vaporizador de modelo SCD 050 da marca BAL-TEC, com recobrimento de ouro 99,98% de pureza sendo depositado 300 Å sobre a amostra. Em seguida, a amostra foi visualizada pelo microscópio eletrônico de varredura,

modelo Quanta 200, marca FEI, acoplado ao sistema de espectrometria de energia dispersiva Oxford.

#### 4.5 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. Na Figura 17 é apresentado o delineamento experimental empregado para a avaliação dos contaminantes de interesse presentes na água do rio Tibagi, bem como a determinação dos parâmetros utilizados para as condições de coagulação da água bruta.

Figura 17 – Delineamento empregado na avaliação dos contaminantes de interesse e determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi



Fonte: Autor (2020)

Para caracterização da água bruta e avaliação da eficiência das técnicas de tratamento empregadas nos Experimentos C1, C2 e C3 foram utilizados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade

Parâmetro	Unidade	Técnica	Referência APHA, AWWA, WEF (2017)	Equipamento
Alcalinidade	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	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
CONTINUA				
ATZ				
SMZ				
E2	-	Cromatografia líquida de ultra eficiência	-	Cromatógrafo ACQUITY UPLC-MS/MS, Water
EE2				
MCs				

Fonte: APHA, AWWA, WEF (2020)

#### 4.5.1 Avaliação da presença dos contaminantes de interesse na água bruta do rio Tibagi

Para avaliação da qualidade da água bruta do rio Tibagi em relação à presença dos contaminantes de interesse, foram atendidos os requisitos de coleta e preservação de amostras, segundo o método 1060 (APHA, 2012), e realizadas três coletas 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. Em seguida, alíquotas de 500 mL foram preparadas de acordo com as condições descritas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### 4.5.2 Determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi

Conforme a Figura 17, 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 em água bruta do Rio Tibagi. O equipamento é composto por 6 jarros de acrílico transparentes com volume de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação, velocidade de até 600 rpm ± 2 %, que confere um gradiente de até 1.200 s<sup>-1</sup>, possuindo também dispositivo de aplicação de produtos químicos e capacidade de coleta simultânea de água dos 6 jarros.

Considerando dados da literatura como Fonseca (2014), Francisco (2016), Mello (2017) e Jurkevicz (2017) e condições de aplicação em escala real, os parâmetros operacionais utilizados são apresentados na Tabela 20.

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

- Hidróxido de sódio – NaOH: massa específica de  $1,03 \text{ kg L}^{-1}$ , como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico – HCl: com concentração de 36,5 % e massa específica de  $1,19 \text{ kg L}^{-1}$ , como acidificante;
- Solução comercial de hidróxi-cloreto de polialumínio líquido – PAC: com 10,5% (m/m) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , massa específica de  $1,26 \text{ kg L}^{-1}$ , como coagulante.

Tabela 20 – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarreste

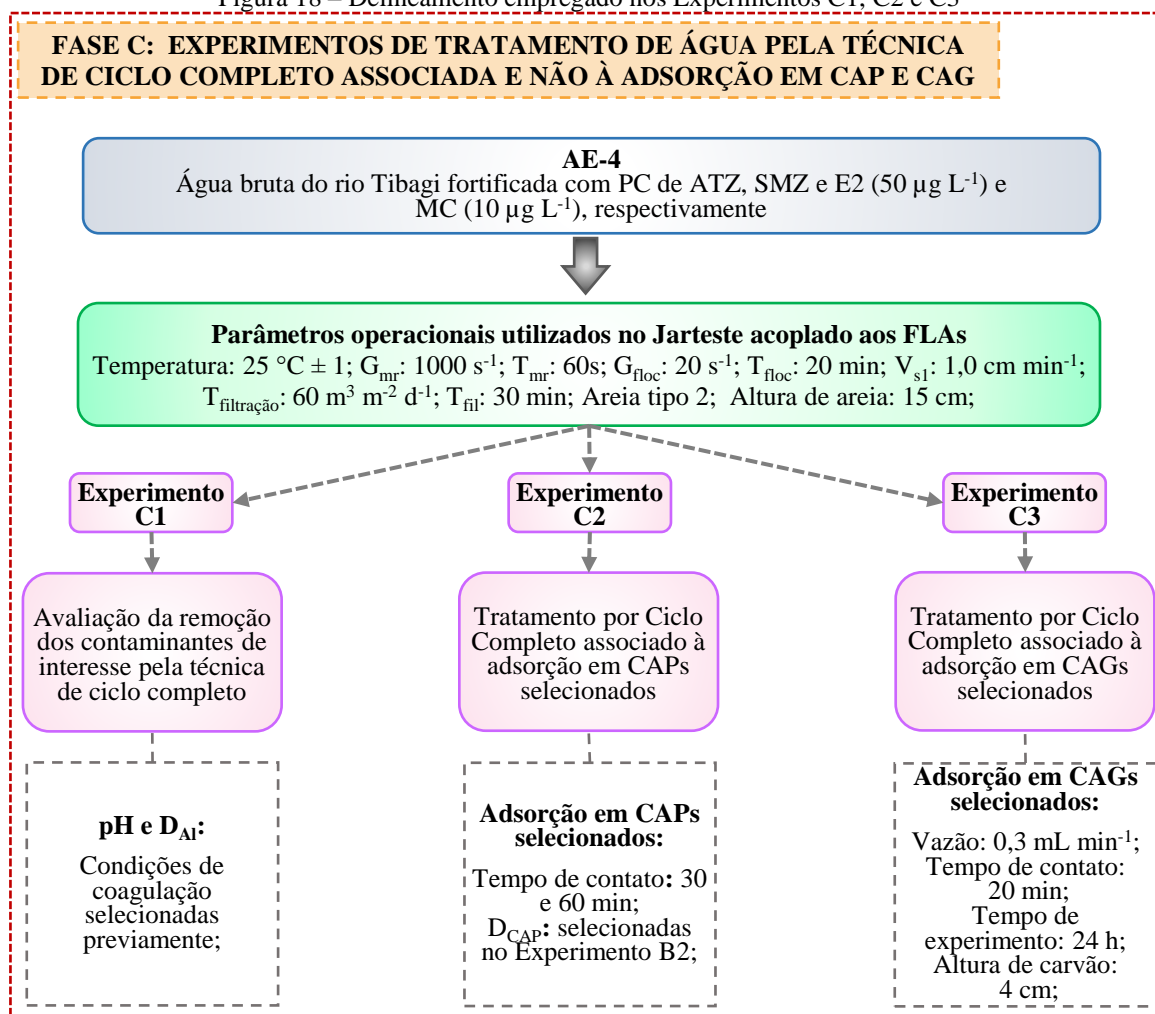
Parâmetro	Valor adotado
Tempo de mistura rápida – $T_{mr}$	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida – $G_{mr}$	$1000 \text{ s}^{-1}$ (500 rpm)
Tempo de floculação – $T_{floc}$	20 min
Gradiente de velocidade média de floculação – $G_{floc}$	$20 \text{ s}^{-1}$ (32 rpm)
Velocidade de sedimentação 1 – $V_{s1}$	$2,0 \text{ cm min}^{-1}$ (3,5 min)
Velocidade de sedimentação 2 – $V_{s2}$	$1,0 \text{ cm min}^{-1}$ (7 min)

Fonte: Autor (2020)

Foram utilizadas as dosagens de alumínio –  $D_{Al}$  de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e  $12 \text{ mg L}^{-1}$  para valores de pH de 6,0; 6,25; 6,50; 6,75; 7,0; 7,25; 7,50; 7,75; e 8,0. Para cada condição, foram coletadas amostras dos sobrenadantes para as velocidades de sedimentação de 2,0 e  $1,0 \text{ cm min}^{-1}$ , correspondentes aos tempos de sedimentação de 3,5 e 7 minutos, respectivamente, a fim de avaliar a remoção de cor aparente e turbidez, de acordo com a Tabela 19.

Em seguida, a condição de coagulação selecionada foi reproduzida nos Experimentos de tratabilidade C1, C2 e C3, pela técnica de tratamento por ciclo completo em escala de bancada, como apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Delineamento empregado nos Experimentos C1, C2 e C3



#### 4.5.3 Experimento C1 – Avaliação da remoção dos contaminantes de interesse pela técnica de ciclo completo

Após determinar a melhor condição de coagulação, a mesma foi reproduzida no experimento de tratabilidade pela técnica de ciclo completo, utilizando a AE-4-PC. Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares em Jarteste para verificar a necessidade de ajustes às condições de coagulação determinadas previamente. Em seguida, os experimentos de tratabilidade foram realizados em escala de bancada, simulando as etapas de Coagulação, Floculação, Sedimentação – CFS e Filtração em areia, conforme as Figuras 19 e 20.

O sistema de Filtros de Laboratório de Areia – FLAs foi constituído por filtros (Figura 20), com corpo de acrílico transparente de 19 mm de diâmetro interno, 40 cm de altura e areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais de escoamento durante a filtração. A cota de saída de água filtrada foi posicionada 1 cm acima do topo da camada de areia com espessura de 15 cm, devidamente compactada. A taxa de filtração –

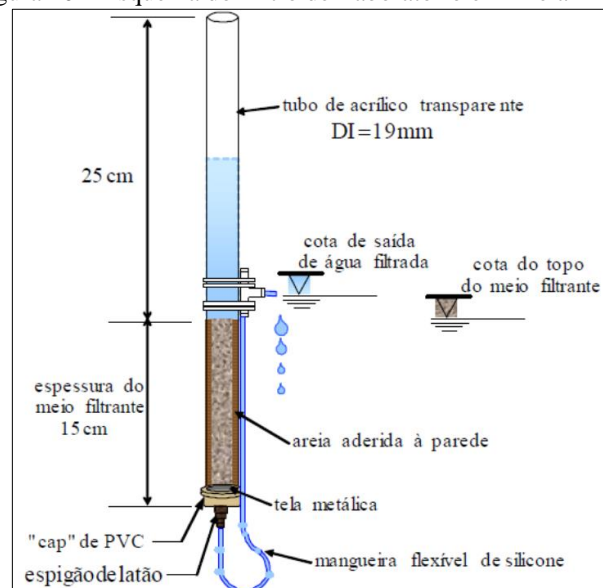
$T_{\text{filtração}}$  utilizada em todos os experimentos foi da ordem de  $60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , controlada manualmente, com tempo de filtração –  $T_{\text{fil}}$  de 30 minutos.

Figura 19 – Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs



Fonte: Autor (2020)

Figura 20 – Esquema do Filtro de Laboratório em Areia – FLA



Fonte: Kuroda (2006)

De acordo com testes preliminares realizados por Kuroda, De Paula e Di Bernardo (2005), optou-se pelo uso de areia tipo 2, com faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo –  $D_{10}$  de 0,62 mm, a fim de possibilitar que a variação das condições de coagulação fosse refletida na qualidade dos efluentes produzidos, em relação aos parâmetros de desempenho analisados.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo, foram coletadas amostras após a etapa de filtração em areia, para caracterização em relação aos parâmetros descritos na Tabela 19. Além disso, para determinar as concentrações residuais dos contaminantes de interesse, foi coletada uma alíquota de 250 mL de água após a filtração em areia, sendo esta, preparada de acordo com as condições apresentadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### **4.5.4 Experimento C2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados**

No Experimento C2, foram realizados ensaios em escala de bancada, em Jarreste, utilizando a AE-4-PC e as mesmas condições experimentais descritas na Tabela 20 e no Item 4.5.2. As dosagens de CAP utilizadas nesta etapa foram àquelas selecionadas, previamente, no Experimento B2, considerando os tempos de contato de 30 e 60 minutos, que foram selecionados para simular as seguintes situações:

- Tempo de contato de 30 minutos: simulando a adição de CAP logo após a coagulação até o início da etapa de sedimentação. Assim, as suspensões de CAP foram adicionadas aos jarros, 1 min após o início da coagulação sem ajuste de pH, seguidas das etapas do ciclo completo;
- Tempo de contato de 60 minutos: simulando a adição de CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com os contaminantes até o início da etapa de sedimentação. Assim, as suspensões de CAP foram adicionadas previamente aos jarros e mantidas sob agitação de  $20 \text{ s}^{-1}$  (32 rpm) por 30 minutos, seguidas de ajuste do pH e das etapas do ciclo completo.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP, foram coletadas amostras após a filtração em areia, para caracterização em relação aos parâmetros descritos na Tabela 19. Além disso, para determinar as concentrações residuais dos contaminantes de interesse, foram coletadas amostras de 250 mL de água após a filtração em areia, para cada uma das condições avaliadas, sendo estas, preparadas de acordo com as condições selecionadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das

concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### **4.5.5 Experimento C3 – Tratamento por Ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados**

Os efluentes produzidos no Experimento C1, foram coletados e armazenados em galões com capacidade volumétrica de 5 L, para serem posteriormente submetidos ao pós-tratamento por filtração/adsorção, com os CAGs selecionados (nacional e importado) no Experimento B3.

Para tanto, os galões foram posicionados sobre agitadores magnéticos (Mod. 114, marca Nova Ética), para que os efluentes fossem mantidos homogêneos durante todo experimento. Dessa forma, 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 15.

Para avaliar a eficiência deste tratamento, as amostras coletadas após a filtração/adsorção em CAG, foram caracterizadas em relação aos parâmetros descritos na Tabela 19. Além disso, para determinar as concentrações residuais dos contaminantes de interesse, foram coletadas alíquotas de 500 mL de água após a filtração/adsorção em CAG, sendo estas preparadas de acordo com as condições selecionadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

### **4.6 FASE D – PRODUÇÃO, SELEÇÃO, TRATAMENTO E REATIVAÇÃO DE ELEMENTOS FILTRANTES CONSTITUÍDOS DE NMs E POLIETILENO**

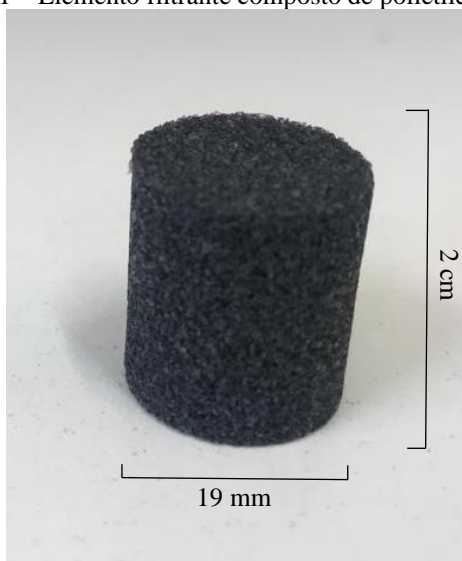
#### **4.6.1 Produção dos elementos filtrantes**

De acordo com os resultados obtidos no item 5.2.2, para atender aos valores máximos permitidos – VMPs estabelecidos no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), em relação aos contaminantes de interesse, foram necessárias dosagens superiores a 160 mg L<sup>-1</sup> do NTC2, NM selecionado no Experimento B1. Alguns autores como Li et al. (2019), Khan et al. (2015), Tian et al. (2012) e Ren et al. (2011),

observaram melhores resultados de adsorção de compostos orgânicos presentes em águas, após o emprego de NMs fixados em leitos filtrantes, quando comparados ao desempenho de NMs em suspensão.

Dessa forma, em parceria com a empresa Kobra Indústria e Tecnologia, localizada no município de Londrina – PR, foram desenvolvidos 8 elementos filtrantes – EFs compostos de corpos cilíndricos de polietileno e cada um dos NMs utilizados neste trabalho (Tabela 18), como apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Elemento filtrante composto de polietileno e NMs

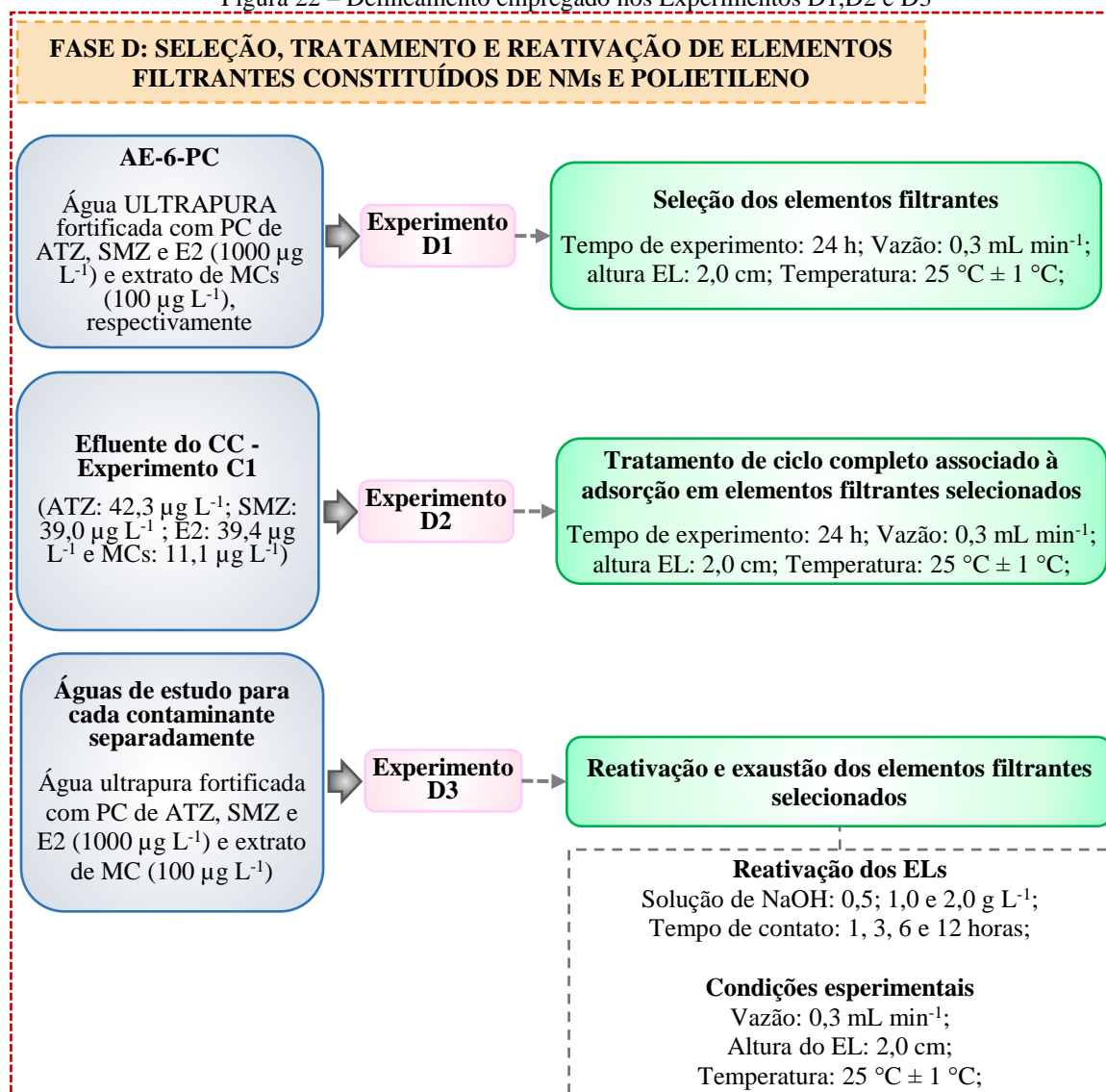


Fonte: Autor (2020)

Cada EF possui altura de 2 cm e diâmetro de 19 mm, no qual os mesmos foram impregnados com 50 mg dos NMs, previamente secos em estufa (modelo MA033/288, da marca Marconi) a 103°C, durante 24 horas. Para melhorar a dispersão dos NMs no EF, foi utilizado o surfactante Triton X-100 (1,3% m/m), temperatura de 130 °C e pressão de 40 bar no processo de produção dos EFs.

Na Figura 22 é apresentado o delineamento experimental empregado nos Experimentos D1, D2 e D3.

Figura 22 – Delineamento empregado nos Experimentos D1,D2 e D3



Fonte: Autor (2020)

#### 4.6.2 Experimento D1 – Seleção dos elementos filtrantes

Para seleção dos elementos filtrantes de maior eficiência, foi utilizada a AE-6-PC, fortificada com os contaminantes de interesse na forma de PC e extrato com MCs, com concentrações da ordem de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, SMZ e E2 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs.

Para a confecção dos filtros, os EFs foram dispostos em corpos cilíndricos de acrílico transparente de 19 mm de diâmetro interno, 20 cm de altura, com areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de filtração/adsorção. A bomba peristáltica (Miniplus Evolution, marca Gilson) foi regulada e aferida para conduzir simultaneamente uma vazão constante de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , para cada um dos EFs, de forma similar ao experimento de seleção de CAGs (item 4.4.3.2).

Para selecionar o EF de maior eficiência, foi realizada uma coleta contínua do volume total tratado após 24 horas de experimento, para cada EF. Em seguida, as amostras foram preparadas de acordo com as condições selecionadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### **4.6.3 Experimento D2 – Tratamento de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados**

De forma similar ao experimento de ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados (Experimento C3), os efluentes produzidos no tratamento de ciclo completo (Experimento C1), foram coletados e armazenados, para serem posteriormente submetidos ao pós-tratamento por filtração/adsorção, com os EFs selecionados no Experimento D1.

Dessa forma, foi utilizada a bomba peristáltica (Miniplus Evolution, marca Gilson), para alimentação simultânea e independente dos filtros compostos pelos EFs selecionados, em que foram utilizadas as mesmas condições operacionais empregadas no Experimento D1. O experimento foi realizado com escoamento contínuo durante 24 horas, na qual foram obtidas amostragens contínuas do volume total tratado, conforme esquema representativo da Figura 15.

Para avaliar a eficiência deste tratamento, as amostras coletadas após a filtração/adsorção nos EFs selecionados, foram caracterizadas em relação aos parâmetros descritos na Tabela 19. Além disso, para determinar as concentrações residuais dos contaminantes de interesse, foram coletadas alíquotas de 500 mL de água após a filtração/adsorção nos EFs, sendo estas preparadas de acordo com as condições selecionadas no Item 5.1.2 e analisadas por UPLC–MS/MS para obtenção das concentrações residuais dos contaminantes de interesse, segundo os métodos descritos nos Itens 4.1.3 e 4.1.4.

#### **4.6.4 Experimento D3 –Exaustão e reativação dos elementos filtrantes selecionados**

De acordo com Sarkar et al. (2018), a incorporação de NMs em superfícies sólidas facilita a recuperação desses materiais, para serem submetidos a novos processos adsorptivos. Dentre as técnicas mais utilizadas para reativação dos NMs tem-se a recuperação por via térmica, em que são empregadas temperaturas superiores a 350 °C (DICHIARA, BENTO-SMITH; ROGERS, 2014; HOU et al., 2019; HUTSON; KO, HULING, 2012; YOON et al., 2017). Entretanto, considerando que os NMs estão aderidos à uma superfície sólida de polietileno, cujo ponto de fusão é de 110 a 115 °C (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003), técnicas de recuperação utilizando temperaturas superiores a estas não poderiam ser

empregadas. Sendo assim, para este trabalho foi utilizada a lavagem dos elementos filtrantes em solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) para a reativação dos mesmos, conforme descrito por Gusain, Kumar e Ray (2020); Li et al. (2018) e Yoon et al. (2017).

Para tanto, foram preparadas águas de estudo separadamente para cada contaminante na forma de PC, com concentração da ordem de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, SMZ e E2 e de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para MCs. Os EFs (em triplicata para cada contaminante) selecionados foram submetidos inicialmente ao ensaio de desempenho pela aplicação das águas de estudo e coleta contínua do volume total tratado após 1h. Em seguida, os EFs foram levados à exaustão pela continuidade do ensaio e finalmente testados em relação ao método de reativação. Cada um dos 3 EFs foi reativado com solução básica de concentração de NaOH pré-fixada de 0,5; 1,0 e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, por diferentes tempos de contato de 1, 3, 6 e 12 horas, seguidos de lavagem com água ultrapura por 2h após cada exaustão. O método de reativação foi selecionado para a condição que proporcionou a máxima porcentagem de recuperação dos contaminantes de interesse no ensaio de desempenho realizado após cada ciclo de reativação e lavagem.

Posteriormente, foi avaliada a capacidade máxima de adsorção –  $q_e$  dos EFs para os contaminantes de interesse ao longo de sucessivas reativações empregando-se o método selecionado. As coletas e as análises das amostras, bem como a determinação dos valores de  $q_e$  para cada contaminante, foram realizados de acordo com o Experimento B5 e a Equação 12, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realização dos Experimentos das Fases B, C e D foram utilizadas Águas de Estudo – AEs fortificadas com os contaminantes de interesse nas formas de PD e PC, como apresentado na Tabela 21, em que constam os experimentos empregados, a água de diluição e as concentrações obtidas para cada um dos contaminantes de interesse.

Tabela 21 – Experimentos e características das AEs com as respectivas concentrações teóricas dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC

Experimento	Água de estudo	Água de diluição	Concentração dos compostos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
			ATZ	SMZ	E2	EE2	MCs
B1 – Seleção dos CAPs e NMs	AE-1-PD	Água Ultrapura	46,8	41,3	42,1	43,9	21,1
	AE-2-PC		41,4	40,9	46,7	-	22,3
B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NMs selecionados	AE-3-PD	Água bruta – Rio Tibagi	48,2	44,2	46,0	34,4	13,8
	AE-4-PC		46,7	41,4	44,4	-	12,6
B3- Seleção de CAGs	AE-5-PD	Água Ultrapura	496,0	486,8	442,1	430,0	107,7
	AE-6-PC		1043,8	1048,1	858,1	-	133,6
B4 – Isotermas de Adsorção	AE preparada para cada contaminante	Água Ultrapura	992,4	715,9	903,8		84,8
B5 – Curvas de Ruptura <sup>a</sup>	AE preparada para cada contaminante	Água Ultrapura	951,6	987,1	887,1	-	403,3-
C1, C2 e C3 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção	AE-4-PC	Água bruta – Rio Tibagi	46,7	41,4	44,4	-	12,6
D1– Seleção dos elementos filtrantes de NMs	AE-6-PC	Água Ultrapura	1043,8	1048,1	858,1	-	133,6
D2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes de NM	Efluente do tratamento por Ciclo Completo	Água bruta – Rio Tibagi	42,3	39,0	39,4	-	11,1
D3 – Exaustão e reativação dos elementos filtrantes de NMs	AE preparada para cada contaminante	Água Ultrapura	905,7	965,1	969,3	-	130,5

<sup>a</sup> – Média das concentrações obtidas para os contaminantes de interesse na forma de PC, durante a execução do Experimento B5, em que foram produzidas águas de estudo a cada duas semanas.

Fonte: Autor (2020)

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

#### 5.1.1 Experimento A1 – Implementação do método para análise quali-quantitativo de SMZ, ATZ, E2 e EE2

Esta etapa do trabalho consistiu em uma fase preliminar de implementação das condições operacionais que foram empregadas no Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência

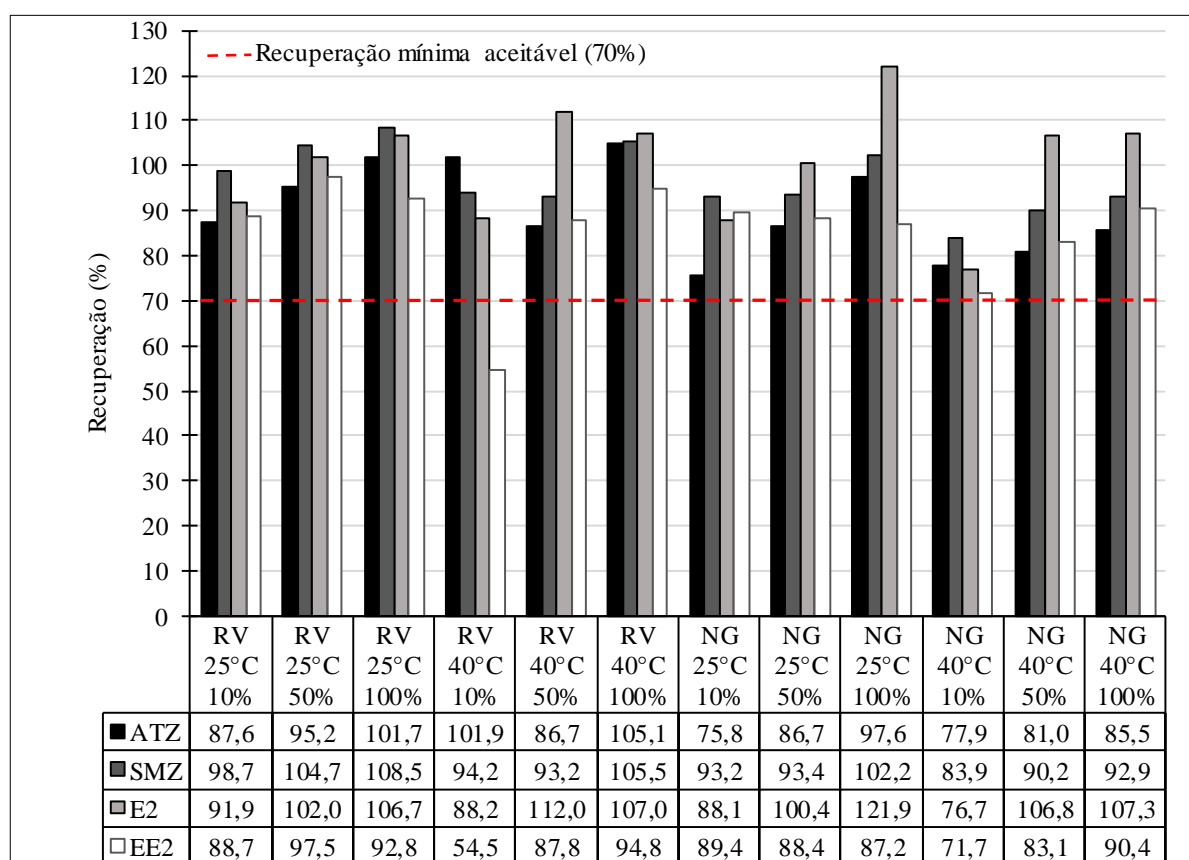
Acoplado a Espectrometria de Massas UPLC-MS/MS para detecção e quantificação dos compostos ATZ, SMZ, E2 e EE2.

É importante ressaltar que esta fase experimental foi realizada em parceria com outros trabalhos de mestrado e doutorado do Grupo de Pesquisa, sob a mesma orientação, vinculados ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, e por este motivo compartilham dos mesmos dados.

### 5.1.2 Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras

Para determinar a condição de secagem e resuspensão de amostras mais adequada foi realizado um teste com dois diferentes métodos de secagem, Rotavapor – RV e Nitrogênio Gasoso – NG, 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 23 apresenta os resultados obtidos no experimento.

Figura 23 – Análise da recuperação versus Recuperação de ATZ, SMZ, E2 e EE2 com diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na solução de resuspensão



RV – Rotavapor; NG – Nitrogênio Gasoso

Fonte: Autor (2020)

De forma geral, para todas as condições avaliadas, as porcentagens de recuperação dos contaminantes atenderam a ANVISA (2003), apresentando valores entre 70 e 130%, com exceção do EE2, que para o método RV, a temperatura de 40°C e 10% de solvente para resuspensão (RV 40°C 10%), resultou em recuperação de 54,5%.

Para os agrotóxicos, de modo geral, verificou-se tanto para a ATZ quanto para SMZ, que o aumento da temperatura e da proporção de metanol para resuspensão, acarreta em maiores porcentagens de recuperação. Considerando os métodos de secagem, observa-se maiores valores de porcentagens para o RV, quando comparado ao NG. Analisando a Figura 23, pôde-se determinar que RV 40°C 100% e RV 25°C 100% foram as condições que proporcionaram maiores porcentagens de recuperação para a ATZ e SMZ, respectivamente.

Considerando os hormônios E2 e EE2, ambos mostraram ser mais sensíveis às alterações das condições testadas quando comparados aos agrotóxicos. Em relação a estes compostos, não se pode observar um padrão de aumento ou redução da porcentagem de recuperação. De acordo com a Figura 23, pôde-se determinar que NG 25°C 100% e RV 25°C 50% foram as condições que proporcionaram maiores porcentagens de recuperação para E2 e EE2, respectivamente.

Considerando as maiores porcentagens de recuperação, destacaram-se diferentes condições de secagem e resuspensão, evidenciando a necessidade de se realizar testes preliminares para definição do método de preparação de amostras para os analitos de interesse. Entretanto, para selecionar a condição mais adequada, foi considerado principalmente, os métodos de secagem, uma vez que o NG acarreta em custos mais elevados e requer maior tempo para secagem. Dessa forma, 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. Essa condição foi selecionada uma vez que o método quali-quantitativo foi implementado e validado em parceria com os trabalhos de Pimenta (2019) e Kawata (2019), nos quais, além da ATZ, SMZ, E2 e EE2, os compostos Diuron e Diclofenaco apresentaram os maiores percentuais de recuperação nesta condição.

Portanto, para realizar o preparo de amostras, inicialmente, as mesmas foram filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm, extraídas/concentradas por SPE utilizando-se de cartucho com 500 mg de sílica C18 ODS (clorodimetiloctadecilsilano, marca Fuji Silyca Chemical LTD), acondicionadas/ativadas previamente com 4 mL de metanol, seguidos de 4 mL de acetonitrila (ambos grau HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura.

Em seguida, após a passagem de um dado volume específico das amostras de água, realizada sob vácuo (pressão de 100 a 300 mm Hg, em bomba da marca Tecnal, modelo TE-058), com vazão de cerca de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , os compostos adsorvidos foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila e o conteúdo foi seco em rotavapor a  $40^\circ\text{C}$  e resuspensas com 1 mL metanol 100% (RV  $40^\circ\text{C}$  100%), filtradas em membranas de PVDF, com porosidade de  $0,22 \mu\text{m}$  e armazenadas em *vials* de volume de 2 mL, com septo de camada dupla e tampa roscável acondicionada em freezer a  $-20^\circ\text{C}$  para posterior análise em UPLC-MS/MS.

### **5.1.3 Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de ATZ, SMZ, E2 e EE2**

#### **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 em equações ajustadas e valores de coeficiente determinação –  $R^2$ , como apresenta as Figuras 24 e 25.

Segundo o Inmetro (2016), quanto maior a inclinação da curva, maior sua sensibilidade, dessa forma, o coeficiente angular/inclinação –  $a$  (Equação 1) da curva analítica ajustada, indica indiretamente a sensibilidade do método. Logo, verificou-se a seguinte ordem decrescente de sensibilidade para os compostos analisados: ATZ ( $a = 3926$ ), SMZ ( $a = 1995,4$ ), E2 ( $a = 39,546$ ) e EE2 ( $28,062$ ), como apresentado na Tabela 22. Tais valores de inclinação da curva demonstraram que os herbicidas ATZ e SMZ apresentam maior sensibilidade ao método que os hormônios E2 e EE2.

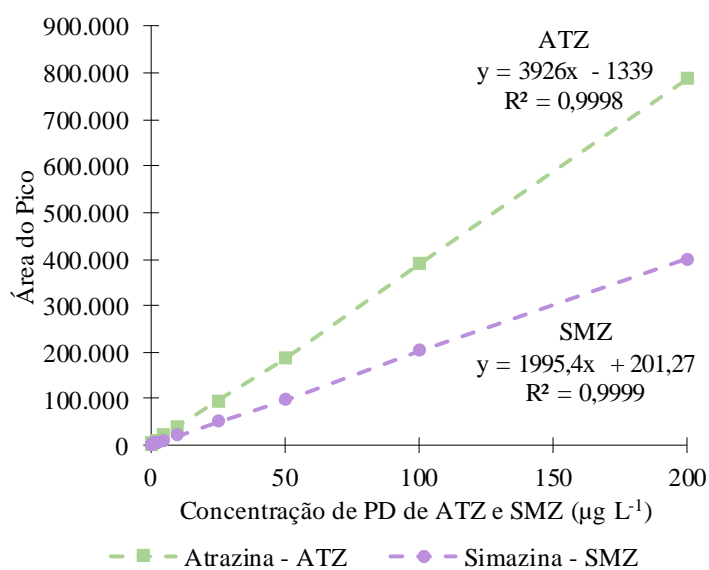
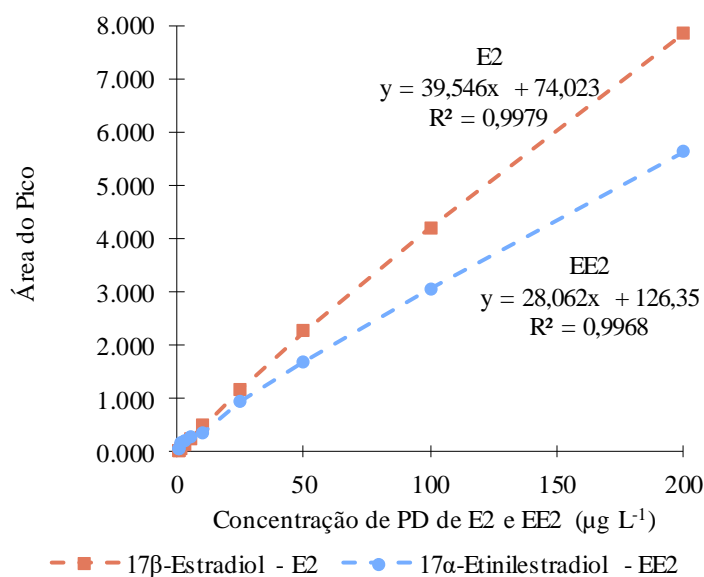
Além de avaliar a sensibilidade do método, de acordo com ANVISA (2003) deve ser determinado o coeficiente de correlação –  $r$  (Equação 3), em que o valor mínimo estabelecido para este parâmetro é de 0,99. Para tanto, utilizando-se os coeficientes de determinação –  $R^2$  (Equação 2), obtidos para as curvas analíticas ajustadas, foram calculados valores de  $r$  de 0,9999; 0,9999; 0,9989 e 0,9984 para ATZ, SMZ, E2 e EE2 (Tabela 22), respectivamente, atendendo a este parâmetro da ANVISA (2003).

Desta forma, para as curvas analíticas no intervalo de concentrações variando de  $0,16$  a  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , considerando os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e EE2, bem como os valores de coeficiente de correlação –  $r$ , 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.

Tabela 22 – Parâmetros obtidos para as curvas analíticas de ATZ, SMZ, E2 e EE2

Composto	Coefficiente Angular (a)	Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> )	Coefficiente de correlação (r)
ATZ	3926,0	0,9998	0,9999
SMZ	1995,4	0,9999	0,9999
E2	39,546	0,9979	0,9989
EE2	28,062	0,9968	0,9984

Fonte: Autor (2020)

Figura 24 – Parâmetros de linearidade a, R<sup>2</sup> e r<sup>2</sup> das curvas analíticas de ATZ e SMZ**Atrazina e Simazina**Figura 25 – Parâmetros de linearidade a, R<sup>2</sup> e r<sup>2</sup> das curvas analíticas de E2 e EE2**17 $\beta$ -Estradiol e 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol**

Fonte: Autor (2020)

### 5.1.3.2 Limites de Detecção – LD e de Quantificação – LQ

Os valores de LD e LQ apresentaram variação 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 por SPE, concentradas, secas e resuspensas, os valores de LD e LQ devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC empregado para cada amostra, resultando em valores inferiores, conforme as Tabelas 23 e 24.

Tabela 23 – Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise para ATZ, SMZ, E2 e EE2

Composto	LD curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )				
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x	FC* = 10x
ATZ	0,14	0,3	0,5	0,9	2,8	14
SMZ	0,18	0,4	0,7	1,2	3,7	18
E2	1,43	2,8	5,7	9,5	28,8	143
EE2	2,26	4,5	9,1	15,1	45,2	226

\*FC – Fator de Concentração

De acordo com a Tabela 23, os valores de LD da curva analítica para os agrotóxicos ATZ ( $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e SMZ ( $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram inferiores aos obtidos para os hormônios E2 ( $1,43 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2,26 \mu\text{g L}^{-1}$ ), indicando assim, como discutido no Item 5.1.3.1, que o método apresenta maior sensibilidade para os herbicidas.

Devido aos baixos níveis de contaminantes em matrizes ambientais, como mananciais de abastecimento, deve-se realizar a concentração de amostras e, posteriormente, considerar o FC empregado. Dessa forma, previamente, foram determinados os LDs para FC de 10, 50, 150, 250 e 500 vezes, uma vez que, geralmente, são utilizados estes volumes para o preparo de amostras. Para estes FCs e os compostos avaliados, observou-se valores de LD com concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ , no qual o FC de 500 vezes, apresenta LD para ATZ, SMZ, E2 e EE2 de 0,3; 0,4; 2,8 e 4,5  $\text{ng L}^{-1}$  (Tabela 23), respectivamente. Novamente, os menores valores de LD são observados para os agrotóxicos quando comparados aos hormônios.

Em relação as concentrações de LQ, similarmente aos valores de LD da curva analítica, os herbicidas demonstraram maior sensibilidade que os hormônios, apresentando valores de 0,46 e 0,61  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ e SMZ, respectivamente, enquanto os valores de LQ dos hormônios E2 e EE2 foram de 4,77 e 7,53  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, conforme apresentado na Tabela 24.

Os LQ obtidos para o FC de 500x foram consideravelmente reduzidos, apresentando valores de 0,92; 1,22; 9,6 e 15,1  $\text{ng L}^{-1}$ , para ATZ, SMZ, E2 e EE2, respectivamente. Estas concentrações foram satisfatórias para o estudo proposto, uma vez que são inferiores ao valor

máximo permitido, estabelecido pelo Anexo XX, da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), para a ATZ e SMZ ( $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), o que possibilita avaliar a qualidade da água em relação ao padrão de potabilidade regulamentado. Como não há legislação que estabeleça valores máximos permitidos para o E2 e EE2, os valores obtidos foram considerados aceitáveis.

Tabela 24 – Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise para ATZ, SMZ, E2 e EE2

Composto	LQ curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )				
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x	FC* = 10x
ATZ	0,46	0,92	1,8	3,1	9,2	46
SMZ	0,61	1,22	2,43	4,1	12,2	61
E2	4,77	9,6	19,1	31,8	95,4	477
EE2	7,53	15,1	30,1	50,2	150,7	753

\*FC – Fator de Concentração

Os valores de LDs e LQs observados na literatura são da mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho, uma vez que Melo (2017), desenvolveu método para detecção e quantificação de ATZ e SMZ em águas, utilizando o mesmo equipamento e intervalo similar de concentrações, obtendo LD de 0,5 e  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e LQ de 1,5 e  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, para estes compostos. Já Montagner et al. (2014) utilizando o equipamento HPLC-MS/MS, para curvas analíticas variando de 0,5 a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ , obtiveram LD de  $2 \text{ng L}^{-1}$  e LQ de  $7 \text{ng L}^{-1}$ , para ATZ, considerando FC de 250 vezes. Assalin et al. (2017), utilizaram UPLC-MS/MS e obtiveram LD de  $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  para ambos herbicidas e LQ de 0,32 e  $0,56 \mu\text{g L}^{-1}$ , para ATZ e SMZ, respectivamente.

Em relação aos hormônios, os dados da literatura apresentam-se bastante variáveis, principalmente, devido ao equipamento utilizado e ao preparo da amostra antes da análise. Kuster et al. (2009), utilizando HPLC-MS/MS, obtiveram LD de 1,22 e  $1,51 \text{ng L}^{-1}$ , para E2 e EE2, respectivamente, após concentração de 500 vezes. Já o método implementado e validado por Montagner (2011), também utilizando HPLC-MS/MS, apresentou valores de LD de 0,8 e  $5,3 \text{ng L}^{-1}$ , para E2 e EE2, respectivamente, para amostras concentradas 2500 vezes. Já Silva (2018) utilizou CG/EM, e obteve valores de LD de 0,26 e  $0,74 \text{ng L}^{-1}$  e LQ de 0,85 e  $2,47 \mu\text{g L}^{-1}$ , para para E2 e EE2, respectivamente, após concentração de 40 vezes.

### 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 intra-corridas, para análises realizadas no mesmo dia e inter-corridas, para análises feitas 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2, sendo estas extraídas em SPE, concentradas 500 vezes, secas e resuspensas, para posterior análise em UPLC-MS/MS. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Valores de DPR das curvas analíticas de ATZ, SMZ e E2 e EE2 e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e inter-corrída)

Composto	DRP (%) – Curva		DRP (%) – Recuperação com PD						DRP (%) – Recuperação com PC					
	Intra	Inter	200 ng L <sup>-1</sup>		500 ng L <sup>-1</sup>		1000 ng L <sup>-1</sup>		200 ng L <sup>-1</sup>		500 ng L <sup>-1</sup>		1000 ng L <sup>-1</sup>	
			Intra	Inter	Intra	Inter	Intra	Inter	Intra	Inter	Intra	Inter	Intra	Inter
ATZ	5,8	7,1	6,6	6,2	3,9	12,2	2,1	11,9	2,0	10,3	9,0	10,1	3,8	4,0
SMZ	2,1	8,1	9,7	9,3	7,0	12,7	6,5	9,5	2,8	5,4	10,7	14,0	5,0	9,1
E2	10,6	18,3	15,1	15,9	17,3	17,8	6,5	15,7	3,7	3,8	6,4	8,3	2,5	3,6
EE2	10,8	14,9	5,0	9,4	12,2	16,6	8,4	17,0	-	-	-	-	-	-

\*O contaminante EE2 não consta na composição do produto comercial utilizado nesta pesquisa.

Fonte: Autor (2020)

Para a curva analítica observa-se que os valores médios de DPR intra-corrída e inter-corrída resultaram superiores ao limite recomendado pela ANVISA (2003) de 5% para todos os compostos analisados, com exceção do DPR intra-corrída para SMZ (2,1%). De modo geral, pode-se verificar que os valores de DPR *interday* são maiores quando comparados com os valores *intraday*, indicando a alta sensibilidade do equipamento UPLC-MS/MS às mínimas variações de condições de operação, acarretando, dessa forma, em diferenças significativas entre as respostas das áreas de uma mesma amostra, quando esta for analisada em dias distintos.

Segundo USEPA (2005), a variação das respostas de área dos picos das concentrações testadas tende a ser maior para curvas analíticas com concentrações mínimas baixas, como a deste trabalho (0,16 µg L<sup>-1</sup>). Montagner et al. (2014), obteve valores de DPR intra-corrída de até 23%, indicando que valores menores que 20% de DPR são aceitáveis. 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 13.

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

Equação 13

Em que:

C = Concentração do analito expressa em fração decimal (156 ng L<sup>-1</sup>=156. 10<sup>-11</sup> g L<sup>-1</sup>).

Segundo a equação de Horwitz, os DPRs das curvas analíticas de ATZ, SMZ, E2 e EE2 poderiam apresentar valores de até 28,35%. Portanto, valores calculados para a precisão intra-corrída e inter-corrída para ATZ (5,8 e 7,1 %), SMZ (2,1 e 8,1 %), E2 (10,6 e 18,3 %) e EE2 (10,8 a 14,9) indicam que o método cromatográfico é preciso.

Em relação aos DPRs calculados para as amostras extraídas em SPE, pode-se verificar na Tabela 25 valores superiores aos 5% recomendados por ANVISA (2003), no qual pode ser observado valores de DPR intra e inter de 2,1 a 12,2% para ATZ; 2,8 a 14,0% para SMZ; 2,5 a 17,8% para E2 e 5,0 a 17,0% para EE2, respectivamente. Entretanto, estes valores são menores que o determinado pela equação de Horwitz, indicando que para amostras extraídas em SPE, o método para detecção de ATZ, SMZ, E2 e EE2 também pode ser considerado preciso.

Para avaliação da exatidão do método, a 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2, conforme a Figura 26.

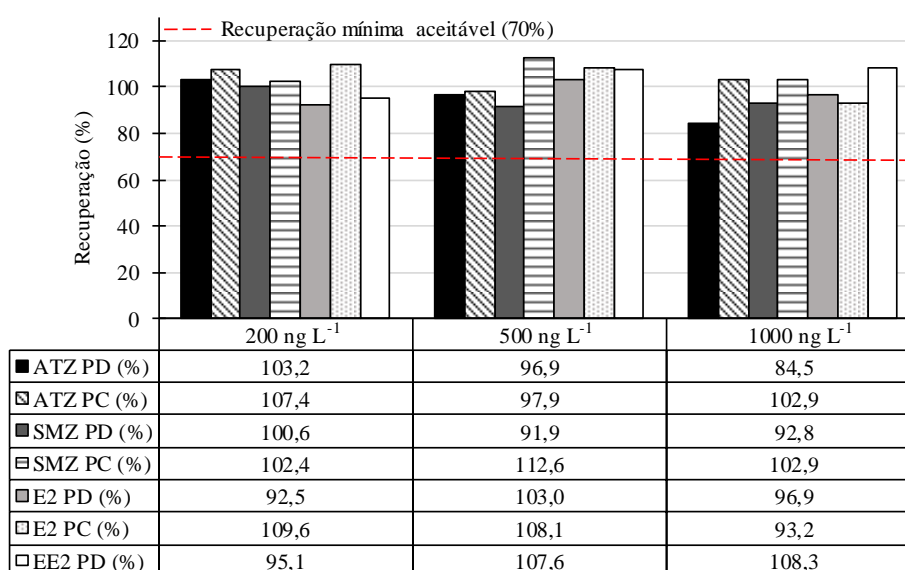
Para todos os compostos, as porcentagens de recuperação obtidas com uso de PD e PC foram satisfatórias, atendendo a ANVISA (2003), porém, espera-se resultados de recuperação próximos a 100%, por resultar em concentração mais próxima à real. Sendo assim, para os herbicidas, as concentrações de 500 e 200 ng L<sup>-1</sup>, para ATZ (PD e PC) e SMZ (PD e PC), respectivamente, apresentaram recuperações próximas de 100%. Já para os hormônios, as concentrações de 500, 1000 e 200 ng L<sup>-1</sup>, para E2 (PD), E2 (PC) e EE2 (PD), respectivamente, apresentaram valores de recuperação próximos de 100%.

Assim como Melo (2017), de modo geral, pode-se observar que quanto menor o valor da concentração testada, maior a porcentagem de recuperação. Isto pode ter ocorrido devido à dificuldade de homogeneização de elevadas concentrações durante o preparo das soluções, devido aos possíveis interferentes do processo de SPE ou ao fato dos níveis e volumes testados se aproximaram à capacidade de extração do cartucho.

Montagner et al. (2014) observaram valores de recuperação e DPR-intra para a ATZ de 121% (DPR = 51%), 92% (DPR = 6%) e 85% (DPR = 12%), para amostras fortificadas com 10, 150 e 1000 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. Assalin et al. (2017) obteve porcentagens de recuperação de 90 e 102%, para ATZ e SMZ, respectivamente, para amostras com concentração de 1000 ng L<sup>-1</sup>. Melo (2017) obteve valores de recuperação e DPR-intra para a SMZ de 103,2% (DPR = 9,1%), 98,1% (DPR = 4,1%) e 74% (DPR = 7,4%), para amostras fortificadas com 48, 160 e 800 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para os hormônios, Kuster et al. (2009) observaram valores de recuperação e DPR-intra para E2 de 82% (DPR = 5%) e para o EE2 de 87% (DPR = 6%), para amostras fortificadas com 100 ng L<sup>-1</sup>. Já Cais (2016), observaram valores de recuperação e DPR-intra para E2 de 95,8% (DPR = 1,7%) e para o EE2 de 104,7% (DPR = 7,2%), para amostras fortificadas com 500 ng L<sup>-1</sup>. Sendo assim, de modo geral, para os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e EE2, os resultados obtidos para precisão e exatidão condizem com os observados na literatura consultada.

Figura 26 – Recuperação de ATZ, SMZ, E2 e EE2 para 3 níveis de concentração com uso dos contaminantes nas formas de PD e PC



Fonte: Autor (2020)

Logo, considerando que os valores de DPR obtidos foram menores que o determinado pela equação de Howitz (28,35%), as recomendações de Montagner et al. (2014) foram atendidas e os valores de DPR foram inferiores a 20% 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 preciso e exato.

#### 5.1.3.4 Efeito Matriz – EM

Os resultados referentes ao efeito matriz – EM podem ser observados na Tabela 26 e nas Figuras 27 e 28. Para os compostos ATZ, SMZ, E2 e EE2, observou-se a ocorrência de supressão dos valores de áreas para as matrizes de água tratada – AT e água superficial – AS, uma vez que as áreas dos picos dos pontos das curvas analisadas foram inferiores em comparação com a curva elaborada utilizando solvente (metanol). Para os compostos analisados

foram observados valores de supressão -41 e -77 para ATZ, -62 e -77 para SMZ, -89 e -97 para E2 e -89 e -98 para EE2, para águas tratada e superficial, respectivamente.

Tabela 26 – Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de ATZ, SMZ, E2 e EE2 em diferentes matrizes

Composto	Efeito Matriz							
	EM-AT	EM-AS	Equação-S	R <sup>2</sup> -S	Equação-AT	R <sup>2</sup> -AT	Equação-AS	R <sup>2</sup> -AS
ATZ	-41	-77	$y = 3435,2x + 4414,3$	0,9994	$y = 2024x - 4197,2$	0,9947	$y = 791,6x + 9232,8$	0,9933
SMZ	-62	-77	$y = 2037x + 3002,1$	0,9997	$y = 780,6x + 543,35$	0,9974	$y = 464,35x + 5124,8$	0,9868
E2	-89	-97	$y = 39,113x + 133,88$	0,9979	$y = 4,2899x - 11,615$	0,9895	$y = 0,9448x + 4,6573$	0,9731
EE2	-89	-98	$y = 27,803x + 161,94$	0,9966	$y = 2,8948x - 10,916$	0,9908	$y = 0,5878x + 7,3013$	0,9158

EM – Efeito Matriz; AT – Água Tratada; AS – Água Superficial; S- Solvente  
Fonte: Autor (2020)

De modo geral, pôde-se constatar que o EM foi mais intenso para a curva preparada com amostras de água superficial, sendo superiores em 46,8; 19,5; 8,2 e 9,2% para ATZ, SMZ, E2 e EE2, respectivamente, em relação a curva preparada com solvente. De acordo com Caldas et al. (2011) e Montagner et al. (2014), a água bruta é uma matriz complexa, uma vez que possui em sua composição espécies iônicas e resíduos orgânicos, que podem coeluir com os analitos de interesse e competir com os mesmos durante o processo de ionização, acarretando na redução do sinal analítico.

Os resultados de supressão são maiores que os encontrados por Melo (2017) para ATZ e SMZ, que utilizou as mesmas matrizes, porém com curva de solvente em água/metanol na proporção de 90:10. A autora obteve valores de EM de -13 e -33 para ATZ e -6 e -27 para SMZ, para as matrizes água tratada e superficial, respectivamente, sendo assim, a supressão observada, pode ter sido menor que a deste estudo, uma vez que o solvente empregado na curva de calibração foi composto por água e metanol, visto que o emprego de metanol puro como solvente pode acarretar no aumento da intensidade dos picos, devido a maior solubilidade dos compostos nessa fase.

Marin et al. (2009) implementaram método de detecção e quantificação de pesticidas em águas utilizando UHPLC–MS/MS e obtiveram valores de EM de -65 e -75 para ATZ e -60 e -65 para SMZ, em águas tratada e superficial, respectivamente. No trabalho de Caldas et al. (2016), utilizando método implementado em HPLC-MS/MS, pôde-se observar valores de EM para ATZ e SMZ em água tratada de -6% e 1%, respectivamente. Rubirola et al. (2017), também

utilizando método implementado em HPLC-MS/MS, obtiveram valores de -35 e -53 para ATZ e -33 e -56 para SMZ, em águas tratada e superficial, respectivamente.

Figura 27 – Curvas analíticas de ATZ e SMZ preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi)

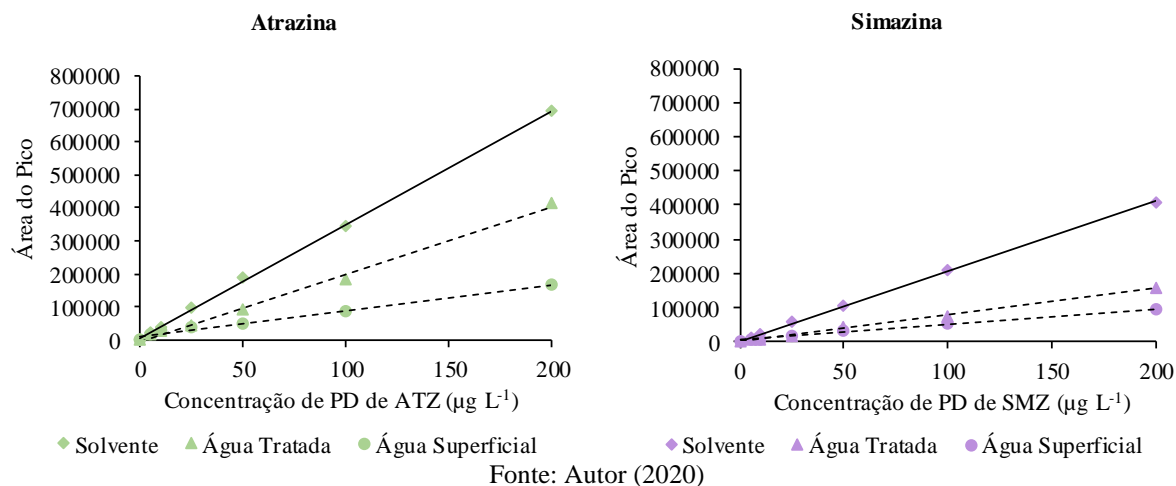
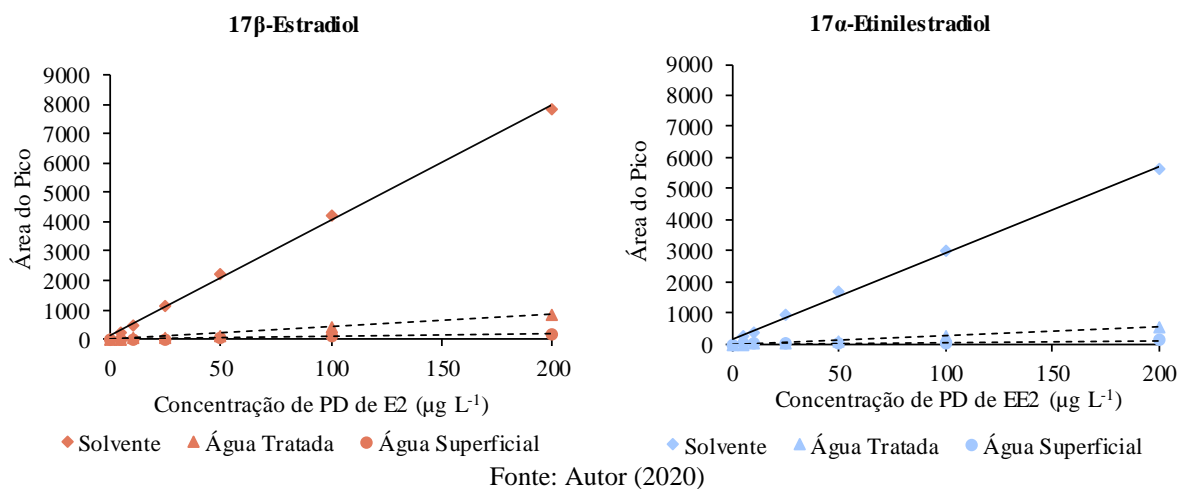


Figura 28 – Curvas analíticas de E2 e EE2 preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi)



Para os hormônios, diversos trabalhos na literatura apresentaram valores de EM indicando que ocorreu supressão do sinal dos compostos analíticos. Wang et al (2007), implementaram método de detecção e quantificação de pesticidas em águas utilizando HPLC-MS/MS e obtiveram valores de EM de -59 e -75 para E2 e -80 e -79 para EE2, em águas tratada e superficial, respectivamente. No trabalho de Wee et al. (2019), utilizando método implementado em HPLC-MS/MS, pôde-se observar valores de EM para E2 e EE2 em água tratada de -86 e -83, respectivamente.

Embora tenha sido observado o comportamento de supressão para água tratada e água superficial em relação à curva analítica, os valores de EM obtidos para os agrotóxicos e os

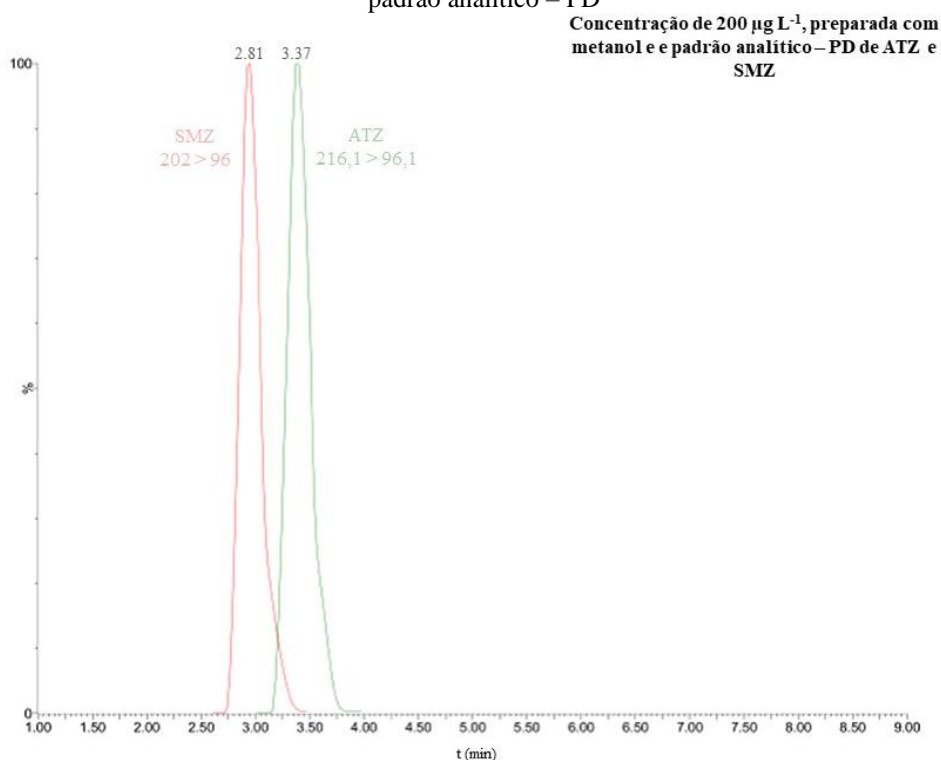
hormônios foram superiores aos verificados na literatura (WANG et al., 2007; MARIN et al., 2009; CALDAS et al., 2016; MELO, 2017; RUBIROLA et al., 2017). Tal comportamento poderia ter sido minimizado ao remover possíveis interferentes, a partir da adoção de etapa para limpeza do cartucho de SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e a eluição dos analitos (Montagner et al., 2014).

### 5.1.3.5 Especificidade/ Seletividade

As Figuras 29, 30, 31 e 32 apresentam os cromatogramas típicos dos contaminantes de interesse para curva analítica e para água bruta do rio Tibagi, respectivamente, com  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  dos compostos na forma de padrão analítico -PD em todas as amostras.

Como o método possui detecção por espectrometria de massas e utiliza transições/quebras das moléculas para quantificação (a mais sensível), 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. Nas Figuras 29, 30, 31 e 32 estão apresentadas as transições de quantificação de 96,1, 96,0, 145,1 e 145,0, para ATZ, SMZ, E2 e EE2, respectivamente.

Figura 29 – Cromatograma típico de ATZ e SMZ, com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com metanol e padrão analítico – PD



Fonte: Autor (2020)

Figura 30 – Cromatograma típico de ATZ e SMZ, com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com água bruta do rio Tibagi e padrão analítico – PD

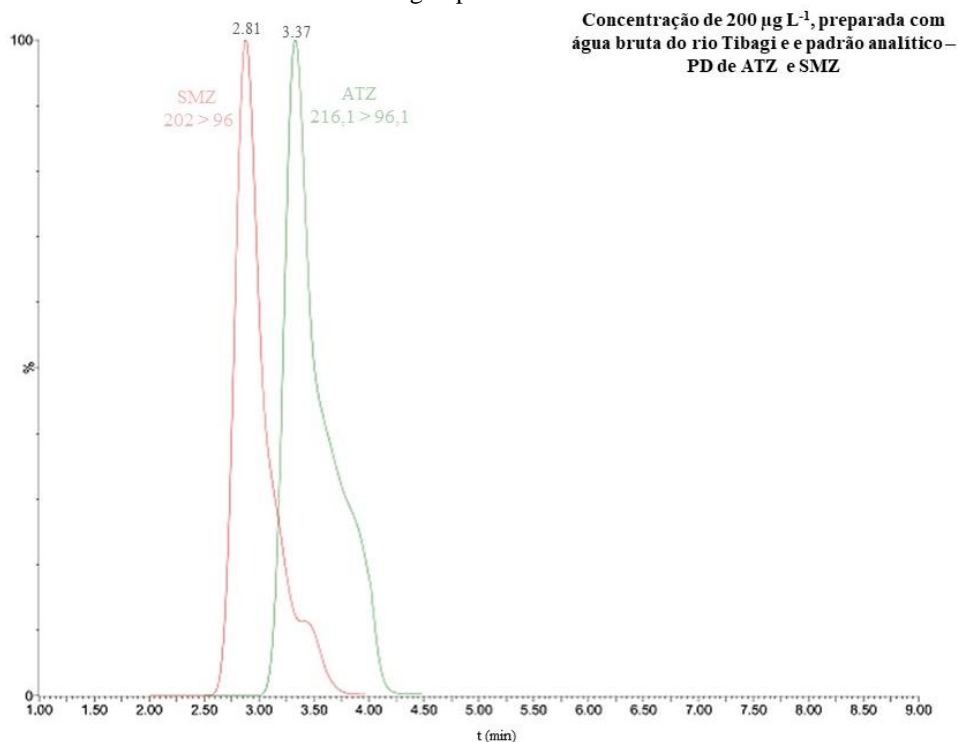


Figura 31 – Cromatograma típico de E2 e EE2, com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com metanol e padrão analítico – PD

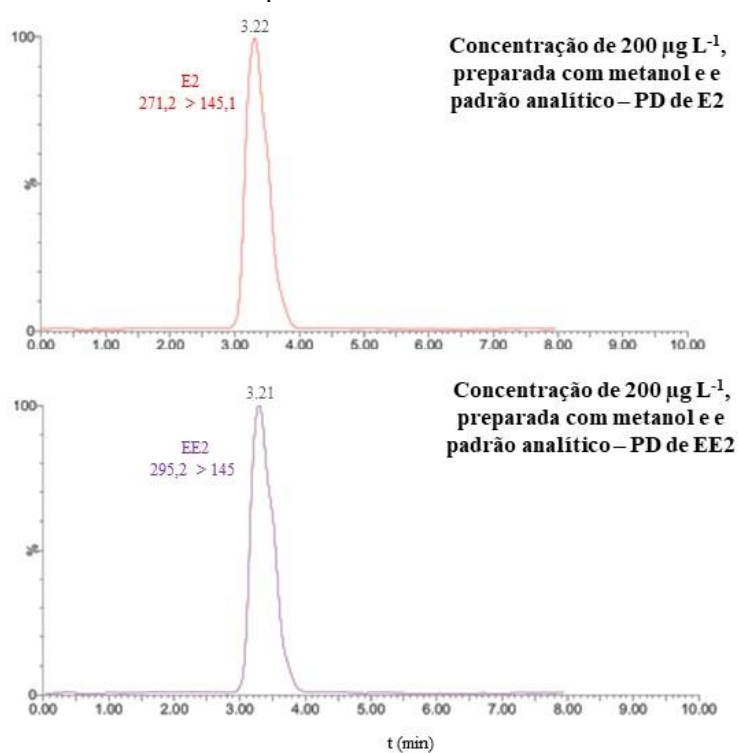
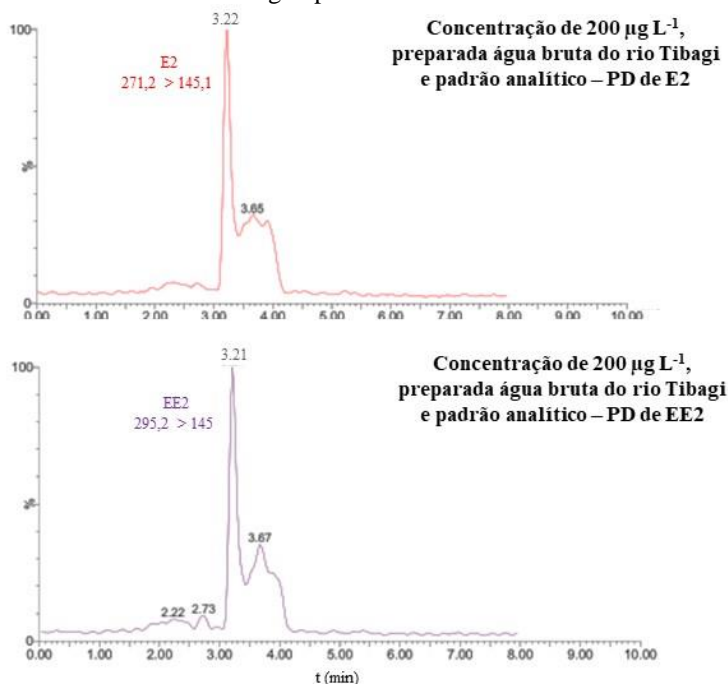


Figura 32 – Cromatograma típico de E2 e EE2, com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparada com água bruta do rio Tibagi e padrão analítico – PD



Fonte: Autor (2020)

Para as amostras de água bruta, foram adicionados os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e EE2, na forma de PD de forma a resultar em concentrações da ordem de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , visando comparar os picos cromatográficos destes compostos em relação à curva analítica. Em relação às concentrações finais, para a ATZ, SMZ, E2 e EE2, foram obtidos valores de 184,8; 193,5; 179,4 e  $173,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, provavelmente, devido ao EM obtido para cada contaminante de interesse na água do Rio Tibagi.

De modo geral, pode-se observar que para a água bruta, os picos são mais largos e a linha de base apresenta mais ruído, evidenciando a presença de outros compostos nesta matriz. Entretanto, as leituras dos brancos não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de retenção de ATZ (3,37 minutos), SMZ (2,81 minutos), E2 (3,22 minutos) e EE2 (3,21 minutos), fato que confirmou a inexistência de componentes das matrizes (metanol e 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2.

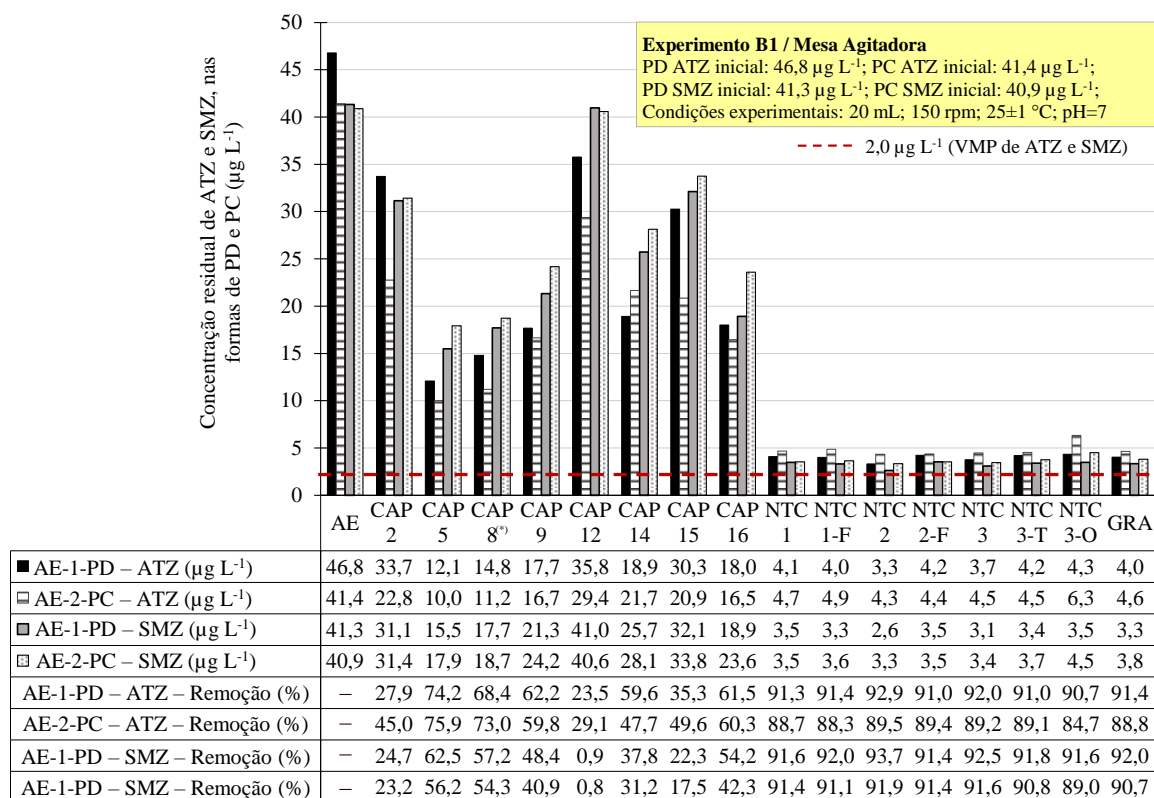
## 5.2 FASE B – SELEÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO, GRANULAR E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

### 5.2.1 Experimento B1 – Seleção dos CAPs e NM

Para seleção dos adsorvedores pulverizados (carvão ativado pulverizado – CAP e nanomaterial – NM) a serem empregados na remoção dos contaminantes de interesse nos ensaios de tratabilidade, foram utilizadas as águas de estudo AE-1-PD e AE-2-PC, como apresentado na Tabela 21.

A Figura 33 apresenta as concentrações residuais de ATZ e SMZ, nas formas de PD e PC, após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidos com dosagem fixada de 10 mg L<sup>-1</sup> para os CAPs e NMs utilizados.

Figura 33 – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ e SMZ, e valores de percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs



Fonte: Autor (2020)

Em relação aos CAPs, pôde-se observar maiores discrepâncias no desempenho em função do tipo de material, sendo que as maiores porcentagens de remoção dos agrotóxicos foram obtidas para o CAP5 (vegetal de pinus, nacional), seguido do CAP8<sup>(\*)</sup> (mineral, importado), para ambas as formas dos analitos (PD e PC).

Para ATZ, considerando a AE-1-PD, observou-se valores residuais de 12,1 e 14,8 µg L<sup>-1</sup> (remoções de 74,2 e 68,4%) para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente. Já as

concentrações residuais para a AE-2-PC foram de 10,0 e 11,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 75,9 e 73,0%) para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente.

Para a SMZ, em relação à AE-1-PD, pôde-se verificar concentrações residuais de 15,5 e 17,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 62,5 e 57,2%) para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente. Para a AE-2-PC observou-se valores residuais de 17,9 e 18,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 56,2 e 54,3%) para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente.

Para os NMs empregados, de modo geral, verificou-se maior uniformidade no desempenho de adsorção de agrotóxicos em função do tipo de material e concentrações residuais substancialmente menores, quando comparados aos obtidos com o emprego de CAPs, com destaque ao NTC2, seguido do NTC3, para os analitos nas formas de PD e PC. Nas condições testadas, não houve diferenças substanciais de desempenho com o emprego de grafeno – GRA que justificasse sua seleção/aplicação.

Para ATZ, considerando a AE-1-PD, observou-se valores residuais de 3,3 e 3,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 92,9 e 92,0%) para NTC2 e NTC3, respectivamente. Já as concentrações residuais para a AE-2-PC foram de 4,3 e 4,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 89,5 e 89,2%) para NTC2 e NTC3, respectivamente. A concentração residual de 4,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  também foi observada após a adsorção em NTC3-T, para ATZ, na forma de PC.

Para a SMZ, em relação à AE-1-PD, pôde-se verificar concentrações residuais de 2,6 e 3,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 93,7 e 92,5%) para NTC2 e NTC3, respectivamente. Para a AE-2-PC observou-se valores residuais de 3,3 e 3,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 91,9 e 91,6%) para NTC2 e NTC3, respectivamente (Figura 33).

Considerando as formas dos agrotóxicos e a adsorção para os NMs, as remoções de PD foram até 1,46 e 1,30 vezes superiores às de PC, para ATZ e SMZ, respectivamente. Após a adsorção em CAP, o mesmo comportamento foi observado para SMZ, na qual as remoções de PD foram até 1,25 vezes superiores às de PC, enquanto para a ATZ, as remoções foram até 1,48 vezes superiores para PC, quando comparadas com PD. Este último resultado não apresenta o comportamento esperado, uma vez que os produtos comerciais apresentam aditivos em sua formulação, que apesar de serem considerados teoricamente inertes no meio ambiente, podem intervir no processo de adsorção devido à competição pelos mesmos sítios adsorptivos.

Em relação às características dos CAPs empregados neste experimento (Tabela 17), considerando as baixas massas moleculares de ATZ e SMZ (216,1 e 202,0 Da, respectivamente) e os elevados valores de NI (índice relacionado à microporosidade), esperava-se que a ordem decrescente de eficiência de remoção dos agrotóxicos fosse CAP8<sup>(\*)</sup> (NI=1098  $\text{mg g}^{-1}$ ) > CAP9 (NI=1098  $\text{mg g}^{-1}$ ) > CAP5 (NI=942  $\text{mg g}^{-1}$ ). No entanto, a ordem obtida foi CAP5 > CAP8<sup>(\*)</sup>

> CAP9. Apesar das divergências observadas, as maiores eficiências ainda ocorreram para os CAPs com maiores valores de NI, porém, não foi possível estabelecer uma correlação direta aceitável entre a eficiência obtida para os CAPs e os valores de NI ( $R^2$  da ordem de 0,6).

De acordo com Loureiro (2012), CAPs com elevado valor de NI são mais eficientes para a remoção de agrotóxicos. A autora realizou experimentos para remoção de ácido diclorofenoxiacético – 2,4-D (massa molecular = 221,03 Da), em escala de bancada, utilizando CAPs de casca de coco (NI = 643,92 mg g<sup>-1</sup>) e de pinus (NI = 537,55 mg g<sup>-1</sup>), com dosagens de 100 mg L<sup>-1</sup>. O CAP de casca de coco, com NI superior, apresentou maior capacidade de remoção do composto analisado. Tal resultado foi similar ao obtido neste trabalho, uma vez que os CAPs com maiores valores de NI apresentaram maiores remoções de ATZ e SMZ.

Melo (2017) realizou a seleção de CAP com vários dos adsorvedores empregados neste trabalho, considerando as seguintes condições: águas de estudo contaminadas individualmente para os agrotóxicos adicionados na forma de padrão analítico, com concentração inicial de 69,0 µg L<sup>-1</sup> para ATZ e 38,5 µg L<sup>-1</sup> para SMZ, dosagens de CAP de 20 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 30 minutos. A autora selecionou os mesmos CAPs deste trabalho, sendo que o CAP8<sup>(\*)</sup> apresentou maiores porcentagens de remoção para ambos os compostos (97,7% para ATZ e 100% para SMZ), seguido do CAP5 (com 92% para ATZ e 94,5% para SMZ), ordem inversa ao obtido neste trabalho.

Dentre os NMs, comparando-se os adsorvedores não funcionalizados e que não passaram por processos oxidativos ou térmicos (NTC1, NTC2 e NTC3), verifica-se para remoção de ATZ e SMZ, nas formas de PD e PC, que a ordem decrescente de eficiências de remoção dos NMs foi NTC2>NTC3>NTC1. Isso pode ter ocorrido devido à diferença na distribuição de comprimento dos NTCs, uma vez que o NTC1, NTC2 e NTC3 apresentaram valores de 100 a 200, 1 a 30 e 10 a 30 µm, respectivamente (Tabela 18). Essa característica pode ter influenciado diretamente na formação dos arranjos da nanoestrutura formada pelos NTCs, que devido a maior distribuição de comprimento, gerou uma estrutura mais densa para o NTC1, em detrimento da formação de entrelaces. Por outro lado, tamanhos menores de distribuição de comprimento, como no caso dos NTC2 e NTC3 possibilitaram a formação de uma nanoestrutura menos densa, favorecendo à adsorção dos compostos em seus entrelaces de encontro, aumentando assim, sua eficiência de adsorção.

Dentre os NMs modificados, o tratamento térmico é comumente utilizado para remoção de impurezas metálicas, carbonos amorfos e grupos funcionais indesejados, que podem influenciar negativamente na adsorção dos contaminantes de interesse (BERTONCINI et al., 2011; RAO, KUMAR e RAMAKUMAR, 2010; WANG et al., 2007). Já a

funcionalização por tratamento oxidativo com  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio), além de eliminar impurezas metálicas, é responsável por agregar grupos funcionais ácidos como  $-\text{OH}$  (grupo funcional hidroxila),  $-\text{COOH}$  (grupo funcional carboxila) e  $-\text{C}=\text{O}$  (grupo funcional carbonila), para melhorar o processo adsorptivo de compostos hidrofílicos (DENG, 2012).

No entanto, os grupos funcionais oxigenados presentes nos NTCs podem formar ligações do tipo pontes de hidrogênio com as moléculas de água que estão na matriz em que os agrotóxicos estão dissolvidos, formando assim aglomerados na superfície dos NTCs, dificultando a adsorção dos compostos de interesse pelos materiais modificados (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006; JIANG et al., 2016; WANG; CHEN; CHEN, 2014;). Dessa forma, pode-se inferir que a interação química de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos funcionais dos NTCs são mais fortes do que a ligação entre os NTCs e os compostos orgânicos, resultando em menor adsorção de ATZ e SMZ, quando comparado aos nanomateriais não funcionalizados.

Yan et al. (2008) prepararam água de estudo de ATZ em solução eletrolítica para avaliar a remoção do agrotóxico após a adsorção em dois NTCs, o SWNT20 e r-MWNT, que apresentaram como características diâmetro de poro de 10 – 20 e 20 – 40 nm e distribuição de comprimento de 1 – 2 e > 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Além disso, após análise de FTIR, os autores observaram que o SMWNT20 apresentou mais grupos funcionais oxigenados na superfície quando comparado ao r-MWNT. De forma similar ao observado neste trabalho, após os ensaios de adsorção, os autores verificaram maiores porcentagens de remoção de ATZ para o r-MWNT, que assim como os NTC1, NTC2 e NTC3, não funcionalizados, também apresentaram maiores porcentagens de remoção de ATZ. Isso ocorreu, provavelmente, devido a ligação entre as moléculas de água e os grupos funcionais dos NTCs, em detrimento da ligação entre a ATZ e o nanotubo de carbono, como observado neste trabalho e na literatura (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006; JIANG et al., 2016; WANG; CHEN; CHEN, 2014).

De modo geral, pôde se constatar em relação aos agrotóxicos que:

- Para adsorção em CAP, houve variação de desempenho em função do tipo de material e os CAPs de maior eficiência foram o 5 e o 8<sup>(\*)</sup>, sendo que a ATZ foi mais facilmente removida do que a SMZ, com porcentagens superiores de até 11,7% para PD e de 19,7% para PC;

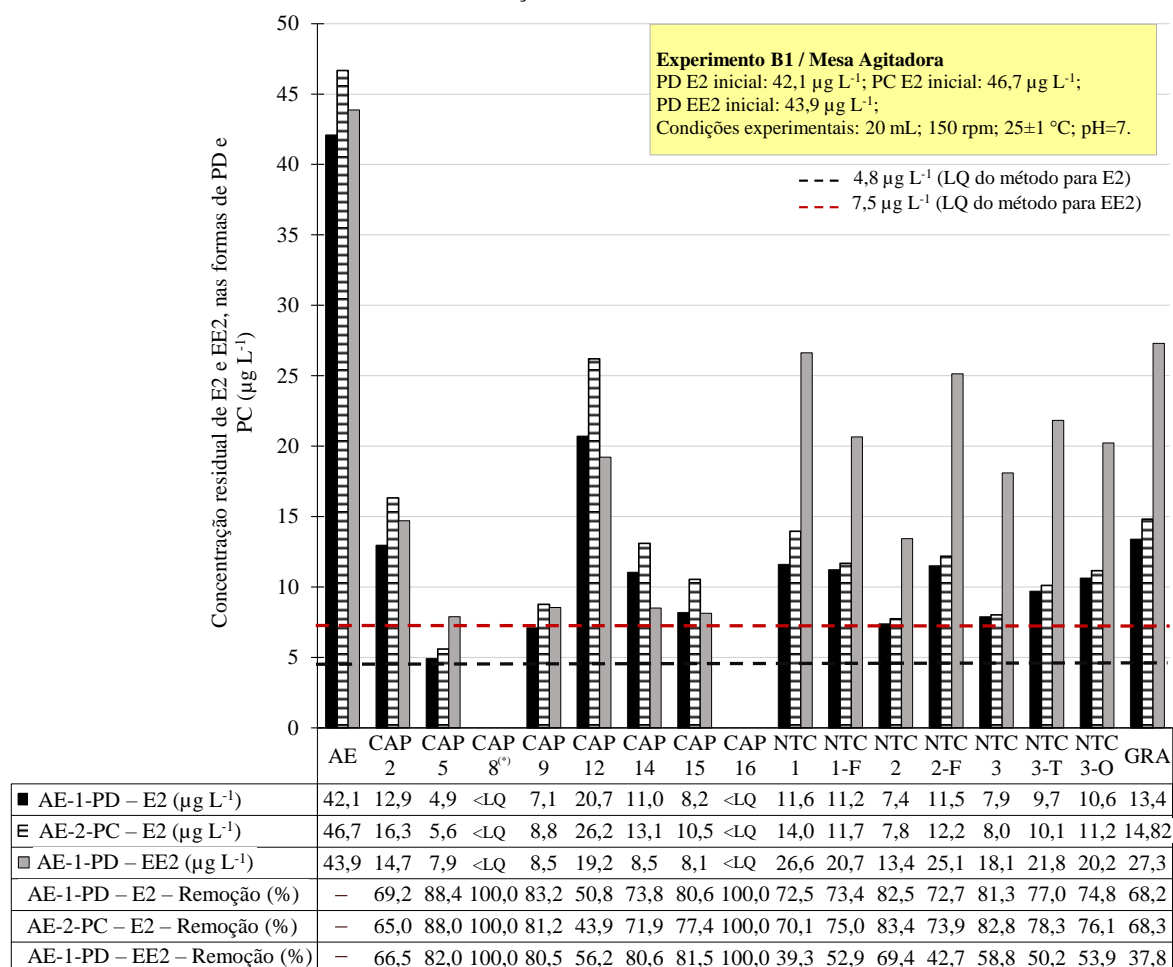
- Para adsorção em NM, houve menor variação de desempenho em função do tipo de material e os NMs de maior eficiência foram o 2 e 3, em que a SMZ foi mais facilmente removida do que a ATZ, apresentando maiores porcentagens de remoção para PD e PC;
- Comparando os resultados obtidos com o emprego da AE-1-PD e AE-2-PC, os NMs apresentaram maior capacidade de remoção dos agrotóxicos quando comparados aos CAPs, com porcentagens superiores de até 19,9% para ATZ e de até 39,4% para SMZ;
- Para as condições avaliadas, com exceção dos resultados de ATZ para adsorção em CAPs, as maiores remoções de agrotóxicos foram obtidas para os analitos adicionados na forma de PD, com porcentagens para NMs de até 3,4% para ATZ e de até 1,8% para SMZ e para CAPs de até 6,3% para SMZ;
- Não foi possível estabelecer uma correlação direta aceitável entre a eficiência obtida para os CAPs e os valores de NI, mas os CAPs com os maiores valores de NI (CAPs 5, 8<sup>(\*)</sup> e 9) apresentaram os melhores resultados para adsorção/remoção de ATZ e SMZ;
- Em relação ao emprego de NTCs, os não modificados foram mais eficientes que os funcionalizados oxidativa e termicamente, provavelmente, pela presença de grupos funcionais que reduziram a remoção de ATZ e SMZ, devido a provável ocorrência da ligação destes com moléculas de água, dificultando por consequência, a ligação com os agrotóxicos de caráter hidrofóbico.

A Figura 34 apresenta as concentrações residuais de E2 e EE2, nas formas de PD e PC, após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidos com dosagem fixada de 10 mg L<sup>-1</sup> para os CAPs e NMs utilizados.

Tanto para os CAPs quanto para os NMs, houve considerável variação de desempenho em função do tipo de material adsorativo utilizado, sendo que ao contrário do observado em relação aos agrotóxicos, as maiores eficiências foram obtidas com o uso dos CAPs. Assim como para ATZ e SMZ, o grafeno não apresentou eficiências relevantes que justificasse sua seleção/aplicação.

Em relação aos CAPs, foi possível observar maiores valores de remoção dos hormônios para o CAP16 (vegetal de babaçu, nacional) e CAP8<sup>(\*)</sup> (mineral, importado), para ambas águas de estudo (AE-1-PD e AE-2-PC), com concentrações residuais de E2 e EE2 inferiores ao limite de quantificação – LQ do método cromatográfico de 4,8 e 7,5 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 34 – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 e EE2, e percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs



Fonte: Autor (2020)

Em relação ao emprego de NMs, de modo geral, verificou-se menores concentrações residuais dos hormônios para o NTC2, seguido do NTC3, para os analitos nas formas de PD e PC. Para NTC2 e NTC3, observou-se valores residuais de E2 similares para as formas de PD e PC, de 7,4 e 7,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 82,5 e 81,3%), respectivamente, para AE-1-PD e de 7,8 e 8,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 83,4 e 82,8%) respectivamente, para AE-2-PC.

O composto EE2, utilizado apenas na forma de PD na AE-1-PD, apresentou valores residuais mínimos de 13,4 e 18,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 69,4 e 58,8%) para NTC2 e NTC3, respectivamente, indicando menor remoção quando comparado ao E2.

Considerando as formas do E2 e os adsorvedores empregados, as remoções na forma de PD foram até 1,29 e 1,21 vezes superiores às de PC, para os CAPs e NMs, respectivamente. De modo geral, este comportamento foi similar ao observado para os agrotóxicos, evidenciando

novamente, que a presença de aditivos nas formas de PC, reduz as porcentagens de remoção dos compostos, em decorrência da competição pelos sítios adsorptivos.

O E2 e o EE2 possuem massas moleculares de 271,2 e 295,2 Da, respectivamente. Assim como observado para os agrotóxicos, não foi possível estabelecer uma correlação direta aceitável entre a eficiência obtida para os CAPs e os valores de NI ( $R^2$  da ordem de 0,5). O CAP16, que apresentou maior eficiência possui NI de  $780 \text{ mg g}^{-1}$ , relativamente baixo quando comparado aos CAPs 5, 8<sup>(\*)</sup> e 9, com valores de NI de 942, 1098 e  $1019 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Este fato indica que para compostos de pequena massa molecular, outros fatores relacionados às características e interações químicas podem prevalecer sobre a adsorção física, que depende especialmente do tamanho e distribuição dos poros.

Yoon et al. (2007) avaliaram a remoção de hormônios (concentração inicial =  $20,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para água de rio, utilizando dosagem de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de carvão de origem mineral e tempo de contato de 4 horas, e obtiveram valores residuais inferiores ao LQ de 313 e  $283 \text{ ng L}^{-1}$ . Westeroff et al. (2005) utilizaram o mesmo CAP e tempo de contato, porém com dosagem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , em águas de estudo compostas por água ultrapura e concentrações de  $160 \text{ ng L}^{-1}$  de E2 e  $180 \text{ ng L}^{-1}$  de EE2 e obtiveram concentrações residuais de 9,6 e  $21,6 \text{ ng L}^{-1}$ , com remoções de 94 e 88% para E2 e EE2, respectivamente.

Tais trabalhos, apesar do elevado tempo de contato, evidenciam a facilidade de remoção dos hormônios por meio de processos adsorptivos em CAPs, como observado neste trabalho, com exceção do CAP 12, de origem animal, que apresentou baixa eficiência de remoção.

De forma similar aos agrotóxicos e provavelmente pelas mesmas razões, uma vez que os hormônios também são compostos hidrofóbicos, os NTCs 2 e 3, materiais não funcionalizados ou submetidos aos tratamentos oxidativos e térmicos, também apresentaram maiores porcentagens de remoção quando comparados aos adsorvedores física e quimicamente modificados.

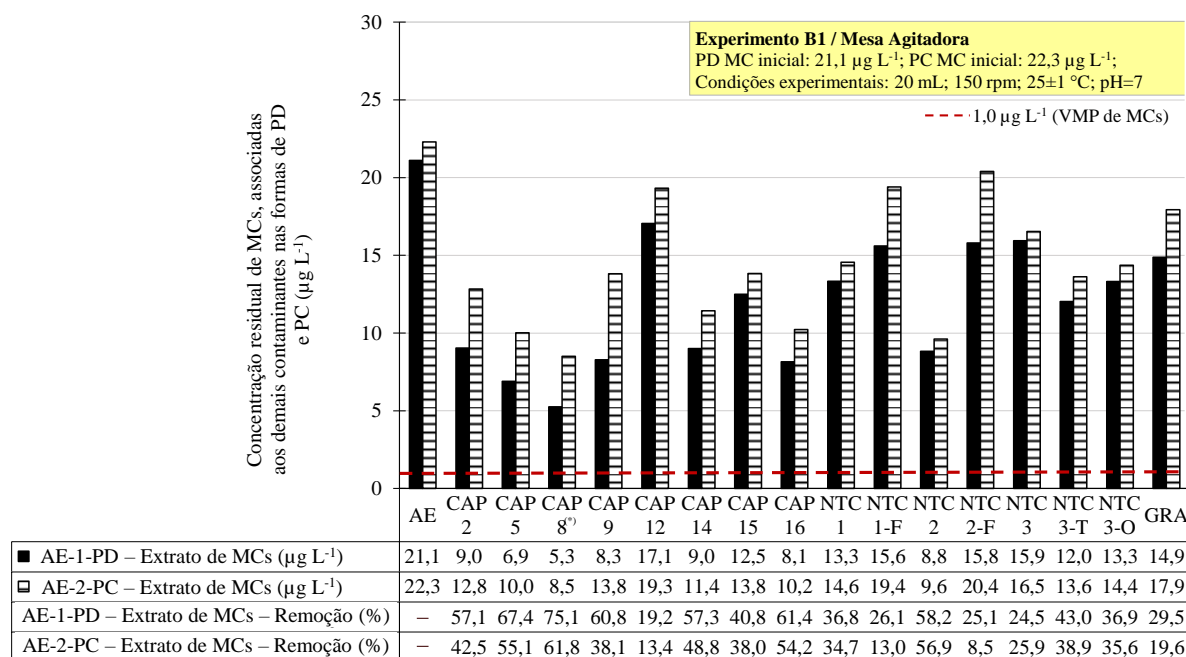
De modo geral, pôde se constatar em relação aos hormônios, que:

- Os CAPs de maior eficiência foram o 8<sup>(\*)</sup> e o 16, em que o E2 e o EE2 apresentaram valores residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico, para as águas de estudo;
- Os NMs de maior eficiência foram o NTCs 2 e 3 em que o E2 apresentou maior remoção que o EE2, para a AE-1-PD, obtendo-se porcentagens superiores de até 22,5% para PD;

- Comparando os resultados obtidos com o emprego da AE-1-PD e AE-2-PC, os CAPs apresentaram maior capacidade de remoção dos hormônios quando comparados aos NMs, com porcentagens superiores de até 18,7% para E2 e de até 41,2% para EE2;
- Após a adsorção em NMs, as concentrações residuais de E2 nas formas de PD e PC resultaram aproximadas, com diferenças de porcentagens de remoção de 1,5%. Para a adsorção em CAPs não foi possível realizar esta avaliação, uma vez que as concentrações residuais foram inferiores ao LQ do método cromatográfico.

A Figura 35 apresenta as concentrações residuais de MCs, adicionadas na forma de extrato, em associação aos demais contaminantes nas formas de PD e PC, após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidos com dosagem fixada de 10 mg L<sup>-1</sup> de CAPs e NMs utilizados.

Figura 35 – Concentração residual de extrato com MCs, associada aos demais contaminantes nas formas de PD e PC de MCs, e percentual de remoção após adsorção em CAPs e NMs



Fonte: Autor (2020)

Em relação aos CAPs, pôde-se observar maiores porcentagens de remoção de MCs para o CAP8<sup>(\*)</sup> (mineral, importado), seguido do CAP5 (vegetal de pinus, nacional), para ambas águas de estudo (PD e PC). Considerando a AE-1-PD, observou-se valores residuais de MCs de 5,3 e 6,9 µg L<sup>-1</sup> (remoções de 75,1 e 67,4%) para os CAPs 8<sup>(\*)</sup> e 5, respectivamente. Já as

concentrações residuais de MCs para a AE-2-PC foram de 8,5 e 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 61,8 e 55,1%) para os CAPs 8<sup>(\*)</sup> e 5, respectivamente.

Para os NMs empregados, de modo geral, verificou-se concentrações residuais menores para o NTC2, seguido do NTC3-T, para ambas águas de estudo. Para AE-1-PD, observou-se valores residuais de 8,8 e 12,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 58,2 e 43,0%) para NTC2 e NTC3-T, respectivamente. Já as concentrações residuais para a AE-2-PC foram de 9,6 e 13,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  (remoções de 56,9 e 38,9%) para NTC2 e NTC3-T, respectivamente.

A utilização de MCs em associação com compostos nas formas de PD resultou em remoções de até 1,67 e 1,24 vezes superiores às de PC, para os CAPs e NMs, respectivamente.

De modo geral, este comportamento foi similar aos demais contaminantes (agrotóxicos e hormônios), comprovando que a presença de aditivos nos produtos comerciais, reduz a capacidade de adsorção dos analitos de interesse, devido à competição pelos mesmos sítios ativos, podendo-se desta forma recomendar, que a avaliação de tratabilidade em estudos aplicados seja feita preferencialmente, com emprego de produtos comerciais.

Em relação às características dos CAPs empregados neste experimento (Tabela 17), esperava-se que os carvões com elevados valores de IAM (índice relacionado à mesoporosidade) apresentassem maiores eficiências de remoção de MCs, devido à sua massa molecular mais elevada, entre 950 e 1050 Da. Dessa forma, esperava-se que a ordem decrescente de eficiência de remoção dos herbicidas fosse CAP8<sup>(\*)</sup> (IAM=199  $\text{mg g}^{-1}$ ) > CAP9 (IAM=171  $\text{mg g}^{-1}$ ) > CAP5 (IAM=134  $\text{mg g}^{-1}$ ) > CAP16 (IAM=780  $\text{mg g}^{-1}$ ). No entanto, a ordem obtida foi CAP8<sup>(\*)</sup> > CAP5 > CAP16 > CAP9. Apesar das divergências observadas, as maiores eficiências ainda ocorreram para os CAPs com maiores valores de IAM, apresentando correlação direta entre a eficiência obtida para os CAPs e os valores de IAM ( $R^2 = 0,82$ ).

Fukumoto e Kuroda (2019) realizaram a seleção de carvões ativados para remoção de MCs de águas para abastecimento, em condições similares a este trabalho, no qual foram empregados os mesmos CAPs, água de diluição foi água ultrapura, concentração de MCs de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dosagem de CAP de 20  $\text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 30 min. Dessa forma, obtiveram resultados semelhantes, no qual observaram que o CAP8<sup>(\*)</sup> e o CAP5 também apresentaram as maiores porcentagens de remoção destas toxinas, indicando que ocorreu maior adsorção de MCs para carvões com elevados valores de IAM, como relatado na literatura (DONATI et al. 1994; PENDLETON et al., 2001 e KURODA et al., 2005).

Dentre os NMs que apresentaram menor concentração residual de MCs, tem-se o NTC2 (não funcionalizado) e o NTC3-T (modificado termicamente). O NTC2 foi selecionado para os demais contaminantes de interesse e apresenta distribuição de comprimento de 1 a

30 nm, o que pôde propiciar a formação de uma nanoestrutura menos densa, quando comparada ao demais NMs, favorecendo à adsorção de MCs em seus entrelaces.

Já o NTC3-T, previamente submetido ao tratamento térmico, no qual foram removidas impurezas metálicas, carbono amorfo e grupos funcionais indesejados, promoveu maior remoção de MCs, devido, provavelmente ao aumento da área superficial efetiva, permitindo que as toxinas alcançassem mais sítios adsortivos na superfície deste NM (MA et al., 2011). Entretanto, o NTC2 (não modificado) demonstrou ser mais eficiente na remoção de MCs que o NTC3-T.

Assim como observado para os demais contaminantes, os NMs funcionalizados não apresentaram bons resultados para a remoção das MCs, que justificassem sua seleção, provavelmente, devido à ligação preferencial entre os grupos funcionais presentes nas superfícies dos NMs e as moléculas de água das AEs. Além disso, apesar das MCs apresentarem caráter menos hidrofóbico, quando comparadas aos pesticidas e hormônios, os NMs funcionalizados são mais hidrofílicos, dificultando a adsorção destes compostos nos entrelaces adsortivos destes.

Yan et al., (2006) avaliaram a capacidade adsortiva de CAPs e NTCs para remoção de MCs, com concentração inicial de  $8,7 \text{ mg L}^{-1}$  e suspensões destes adsorvedores com concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Os autores observaram que os NTCs apresentaram maior capacidade de adsorção de MCs quando comparado aos CAPs e verificou que NTCs com diâmetro externo de 2 – 10 nm demonstraram ser mais eficientes na remoção destas toxinas. Tais resultados foram divergentes aos obtidos neste trabalho, uma vez que os CAPs se mostraram mais eficientes e, dentre os NTCs de maior capacidade adsortiva, o NTC2 e NTC3-T, possuem diâmetro de poros de 8 a 45 e 20 a 40 nm, respectivamente.

Como observado para os demais contaminantes, os grupos funcionais oxigenados presentes nos NTCs, provavelmente favoreceram a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, formando assim aglomerados na superfície dos NTCs, dificultando que as moléculas dos compostos de interesse (pesticidas, hormônios e toinas) sejam adsorvidas pelos materiais modificados (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006; JIANG et al., 2016; WANG; CHEN; CHEN, 2014).

De modo geral, pôde se constatar em relação as MCs, que:

- Os CAPs de maior eficiência foram o 5 e o 8<sup>(\*)</sup>, para ambas águas de estudo (extrato com MCs associado aos demais compostos nas formas de PD e PC);

- Os NMs de maior eficiência foram o NTC2 e o NTC3-T, para as águas de estudo;
- Assim como observado para os hormônios e contrariando os resultados obtidos para os agrotóxicos, os CAPs apresentaram maior capacidade de remoção de MCs quando comparados aos NMs, com porcentagens superiores de até 32,1%;
- Para as condições avaliadas, as maiores remoções de MCs foram obtidas para os extratos associados aos demais analitos de interesse na forma de PD, com porcentagens até 13,3% superiores para CAPs e 4,1% para NMs.

De modo geral, após a realização do Experimento B1 pôde-se observar que os NMs foram mais eficientes na adsorção dos agrotóxicos ATZ e SMZ, quando comparado aos CAPs, contrariando o comportamento observado para os hormônios E2 e EE2 e as MCs, em que os NMs apresentaram menores porcentagens de remoção para estes compostos, quando comparado aos CAPs.

Desta forma, considerando as águas de estudo, pode-se concluir que os CAPs e NMs selecionados para remoção dos contaminantes de interesse foram:

- CAP5 – Carvão vegetal de pinus (nacional) selecionado para remoção de ATZ e SMZ;
- CAP16 – Carvão vegetal de babaçu (nacional) selecionado para remoção de E2 e EE2;
- CAP8<sup>(\*)</sup> – Carvão mineral (importado) selecionado para remoção de MCs. Entretanto, para as MCs também foi utilizado o CAP5 (nacional), devido aos custos associados e dificuldades para aquisição de carvões importados;
- NTC2 – Nanomaterial com a melhor eficiência de remoção para todos os compostos de interesse.

Além de considerar valores residuais e porcentagens de remoção dos contaminantes de interesse, ao selecionar um adsorvente visando o tratamento de água para abastecimento público, deve-se atender a NBR 11834/1991, que estipula limites mínimos de NI de  $600 \text{ mg g}^{-1}$  para carvões ativados pulverizados. Desta forma, os CAPs 5, 8<sup>(\*)</sup> e 16, que obtiveram melhor desempenho no Experimento B1, possuem valores de NI de 942, 1098, e  $780 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, sendo, portanto, adequados para o emprego em ETAs e para os experimentos de tratabilidade subsequentes.

A Tabela 27 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:

- CAP5: área de superfície específica (BET) total de  $874,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo que os microporos contribuíram com uma área de  $609,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (70%). Do volume específico total de poros de  $0,547 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , os microporos contribuíram com aproximadamente 46% ( $0,250 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de  $267,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (30%) e o volume específico de poros de  $0,297 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (54%).
- CAP8<sup>(\*)</sup>: área de superfície específica (BET) total de  $1074 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo que os microporos contribuíram com uma área de  $642,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (60%). Do volume total de poros de  $0,844 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , os microporos contribuíram com aproximadamente 30% ( $0,249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de  $431,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (40%) e o volume específico de poros de  $0,595 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (70%).
- 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  $735,15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (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%).

Tabela 27 – Caracterização complementar do CAP5, CAP8<sup>(\*)</sup> 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	CAP5	CAP8 <sup>(*)</sup>	CAP16
Área de superfície específica BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Microporos	609,9 (70%)	735,15 (87%)
	Mesoporos	267,8 (30%)	109,85 (27%)
	<b>Total</b>	<b>874,7</b>	<b>845,0</b>
Volume específico em função do tamanho do poro ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Microporos total	0,250 (46%)	0,312 (73%)
	Mesoporos total	0,297 (54%)	0,116 (27%)
	<b>Total</b>	<b>0,547</b>	<b>0,428</b>

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2020)

No entanto, devido à baixa massa molecular dos compostos ATZ, SMZ, E2 e EE2 (216,1; 202,0; 271,2 e 295,2 Da, respectivamente), pode-se considerar que a distribuição de volume específico em função do tamanho do poro não seja condição limitante para adsorção destes compostos. Isso pode ser confirmado em relação aos agrotóxicos quando se compara os valores de área superficial específica BET, micro e mesoporos dos CAPs 16 e 5 com os do

CAP8<sup>(\*)</sup>, que possui valores maiores destes parâmetros, contudo não apresentou as maiores remoções destes compostos, ficando em segundo lugar na remoção de ATZ e SMZ.

Em relação aos hormônios também pode ser evidenciada essa diferença, uma vez que o CAP16, que apresenta menores valores de BET, micro e mesoporos, quando comparado ao CAP8<sup>(\*)</sup>, promoveu remoções de 100% para o E2 e EE2, nas formas de PD e PC.

Para as MCs, a distribuição de volume específico em função do tamanho do poro pode ser considerado um fator determinante para adsorção destes compostos, uma vez que o CAP8<sup>(\*)</sup>, que apresenta maiores valores de mesoporos, foi capaz de proporcionar os menores valores residuais para esse contaminante.

Os resultados obtidos no Experimento B1, em relação à comparação de remoção dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC, indicam que os aditivos presentes nos contaminantes na forma de PC, podem interferir negativamente no desempenho do tratamento, possivelmente devido aos aditivos de solubilização/estabilização dos compostos, dificultando assim sua remoção por adsorção. Dessa forma, é recomendável, sempre que possível, o uso de contaminantes na forma de PC em estudos de aplicação, uma vez que esta é a forma predominante dos contaminantes encontrados nas aplicações reais e em ambientes naturais.

## **5.2.2 Experimento B2 – Determinação das condições de adsorção para os CAPs e NM selecionados**

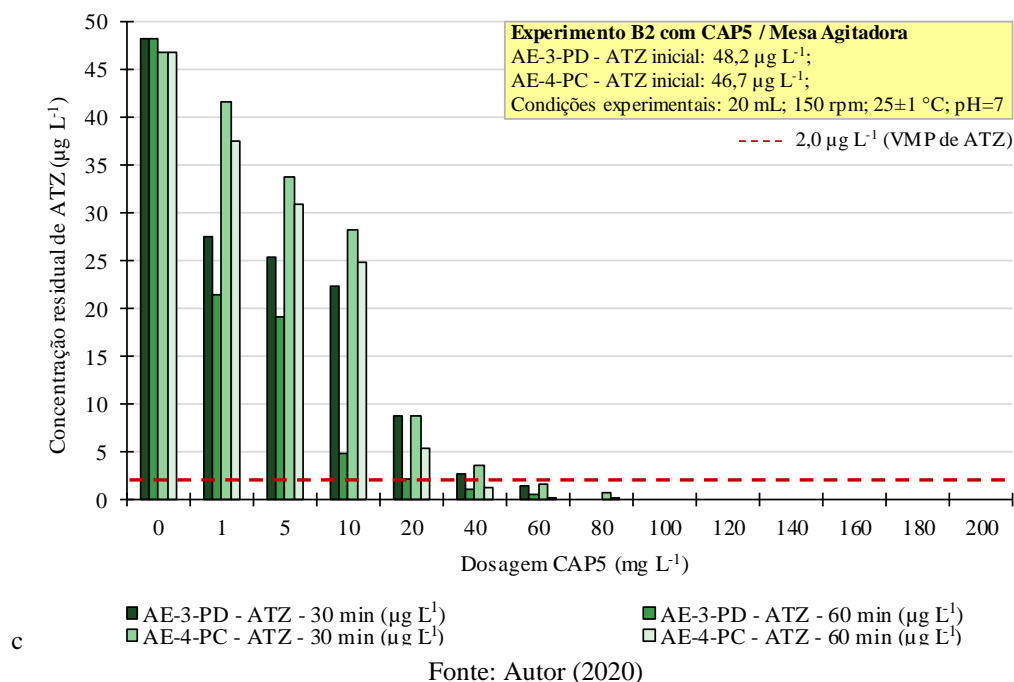
O Experimento B2 foi realizado para determinar as condições de adsorção dos materiais selecionados no Experimento B1, utilizando as águas de estudo AE-3-PD e AE-4-PC, compostas por água bruta do rio Tibagi e fortificadas com os contaminantes de interesse (Tabela 23). As Figuras 36 e 37 apresentam as concentrações residuais de ATZ adicionada nas formas de PD (concentração inicial =  $48,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e PC (concentração inicial =  $46,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos e dosagens de CAP5 e NTC2, respectivamente.

Com base na Figura 36 verificou-se para as águas de estudo AE-3-PD e AE-4-PC que as dosagens de CAP5 de 1 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , para ambos os tempos de contato, apresentaram concentrações residuais superiores ao VMP de ATZ de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Para o tempo de 30 minutos, pôde-se observar valores residuais abaixo do VMP para as dosagens de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , com concentrações de  $1,4$  e  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, resultando em remoções de 97,2 e 96,3%, nas formas de PD e PC, respectivamente. Considerando o tempo de contato de 60 minutos, a dosagem de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  foi suficiente para atender ao VMP e produzir

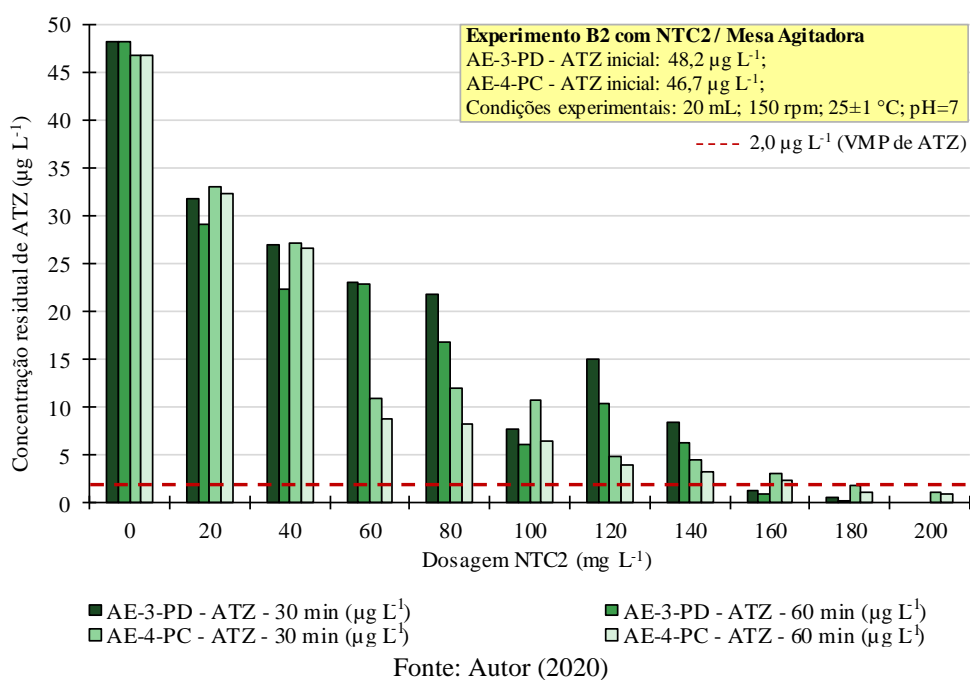
concentrações residuais de 1,1 e 1,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ, resultando em remoções de 97,7 e 97,2%, nas formas de PD e PC, respectivamente.

Figura 36 – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5



Fonte: Autor (2020)

Figura 37 – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2



Na Figura 37 são apresentadas as concentrações residuais de ATZ para as dosagens de NTC2. Pôde-se verificar que a ATZ, na forma de PD, requer dosagens de 160  $\text{mg L}^{-1}$  de NTC2

para atender ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ. Sendo assim, observou-se concentração residual de  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e remoção de 97,3%, para o tempo de contato de 30 minutos e valor residual de  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e remoção de 98,1% para o tempo de contato de 60 minutos.

Já a ATZ na forma de PC requer dosagens de  $180 \text{mg L}^{-1}$  para atender ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , no qual verificou-se concentração residual de  $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e remoção de 95,9%, para o tempo de contato de 30 minutos e valor residual de  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e remoção de 97,6% para o tempo de contato de 60 minutos.

Já as Figuras 38 e 39 apresentam as concentrações residuais de SMZ adicionada nas formas de PD (concentração inicial =  $44,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e PC (concentração inicial =  $41,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, e dosagens de CAP5 e NTC2, respectivamente.

Na Figura 38, pode-se verificar para as águas de estudo, que as dosagens de CAP5 de 1 a  $20 \text{mg L}^{-1}$  para ambos os tempos de contato, resultaram em valores residuais superiores ao VMP de SMZ de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Considerando o tempo de 30 minutos, pôde-se observar valores residuais abaixo do VMP para as dosagens de  $60 \text{mg L}^{-1}$ , com concentrações de  $0,4$  e  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ, resultando em remoções de 99,1 e 97,6%, nas formas de PD e PC, respectivamente. Já para o tempo de contato de 60 minutos, a dosagem de  $40 \text{mg L}^{-1}$  foi capaz de atender ao VMP e produzir concentrações residuais de  $0,9$  e  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ, resultando em remoções de 98,2 e 95,7%, nas formas de PD e PC, respectivamente.

Na Figura 39 são apresentadas as concentrações residuais de SMZ após adsorção em NTC2. Para a AE- 3- PD, pôde-se observar valor residual abaixo do VMP para a dosagem de  $180 \text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 30 minutos, resultando em concentração residual de  $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ e remoção de 96,1%. Já para o tempo de contato de 60 minutos, foi necessária a dosagem de  $160 \text{mg L}^{-1}$  para atender ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , resultando em concentração residual de  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ e remoção de 97,2%.

Condições semelhantes foram observadas para a AE-4-PC, para atender ao VMP do Anexo XX da Portaria da Consolidação nº5. Dessa forma, para dosagem de  $180 \text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 30 minutos, obteve-se concentração residual de  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ e remoção de 96,4%. Já para o tempo de contato de 60 minutos, foi necessária a dosagem de  $160 \text{mg L}^{-1}$  para atender ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , resultando em concentração residual de  $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de SMZ e remoção de 95,9%.

Figura 38 – Concentração residual nas formas de PD e PC de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5

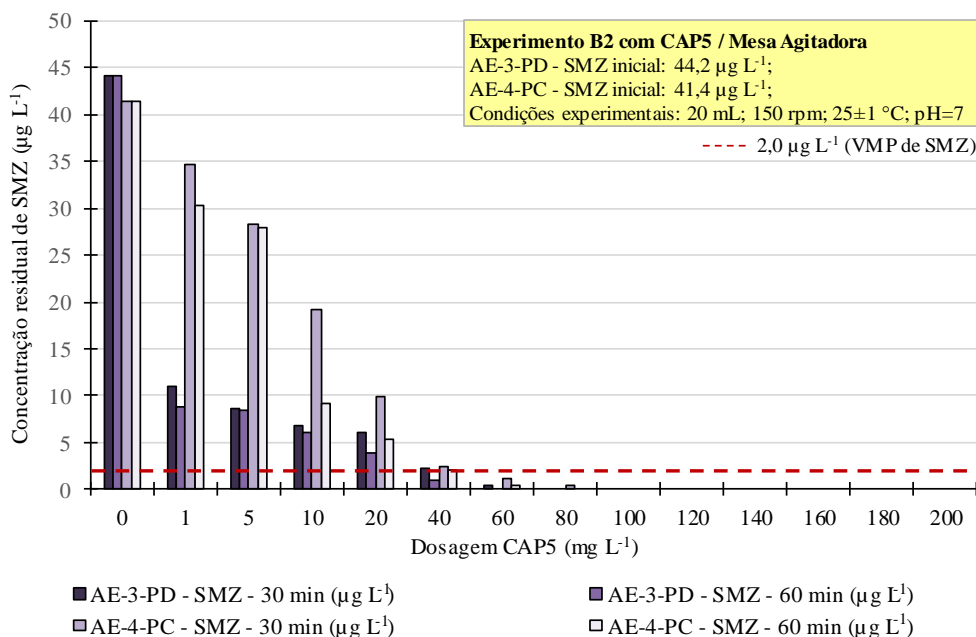
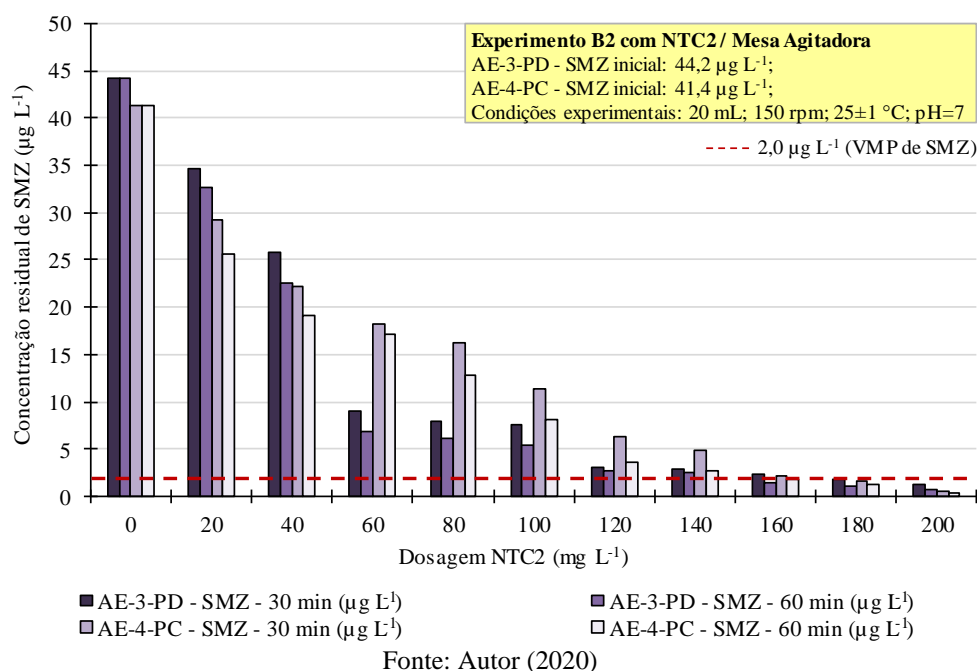


Figura 39 – Concentração residual nas formas de PD e PC de SMZ para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2



Melo (2017) avaliou as condições de adsorção de ATZ (concentração inicial = 55,8 µg L<sup>-1</sup>) e SMZ (concentração inicial = 60,9 µg L<sup>-1</sup>) para o tempo de contato de 30 minutos, utilizando o mesmo carvão ativado e água de estudo similar, preparada com água bruta do rio Tibagi e fortificada com estes pesticidas na forma de PD. Para atender ao VMP de 2,0 µg L<sup>-1</sup>, foi necessário utilizar dosagens de 50 mg L<sup>-1</sup> de CAP5, obtendo concentrações residuais de

0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para ambos herbicidas, evidenciando resultados próximos aos obtidos nesta pesquisa.

Comparando-se os resultados obtidos neste experimento para o CAP5, em relação aos agrotóxicos nas formas de PD e PC, pode-se confirmar a constatação geral obtida no Experimento B1, de que a remoção é dificultada quando o analito é adicionado na forma de PC, uma vez que para cada condição experimental, os valores residuais dos compostos de PC apresentaram-se sistematicamente mais elevados.

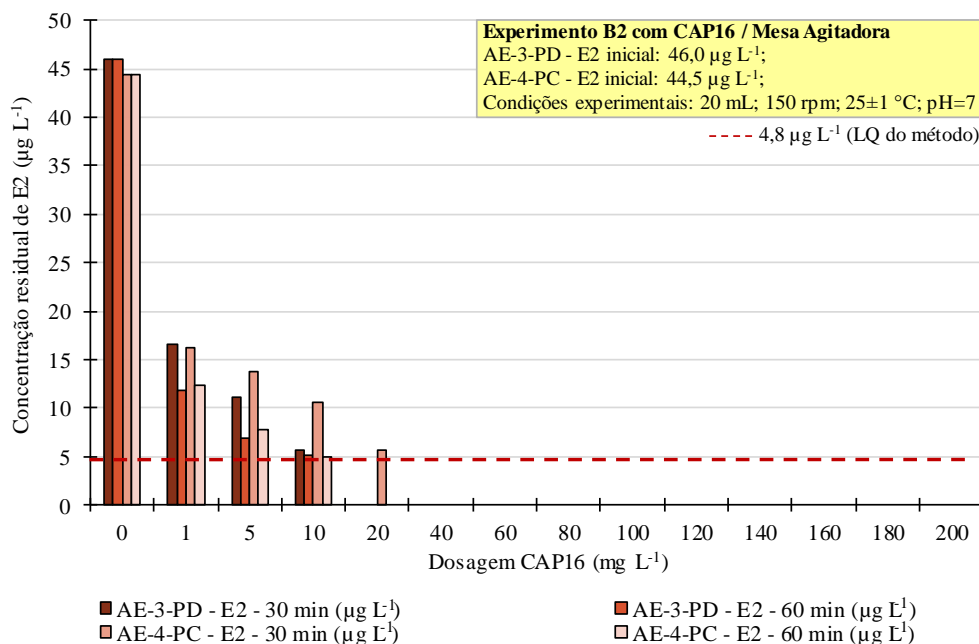
Em relação ao NTC2, para ATZ e SMZ, pôde-se observar diferenças substanciais de eficiência quando comparado ao Experimento B1, em que para dosagem de 10  $\text{mg L}^{-1}$  de NTC2, tanto para PD quanto para PC, resultou em remoções de ATZ superiores a 90%. No Experimento B2, tais porcentagens foram obtidas somente para dosagens superiores a 160  $\text{mg L}^{-1}$  de NTC2. Estes resultados indicam que a presença de compostos adicionais na matriz de diluição utilizada (água bruta) influenciou negativamente no processo de adsorção.

Nas Figuras 40, 41, 42 e 43 são apresentadas as concentrações residuais de E2, adicionado nas formas de PD (concentração inicial = 46,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e PC (concentração inicial = 44,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), e de EE2, adicionado na forma de PD (concentração inicial = 34,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, e diferentes dosagens de CAP16 e NTC2. Como estes compostos não possuem VMP no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017, foi considerado como valor residual limite, os valores de LQ do método cromatográfico validado para cada composto (LQ E2 = 4,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LQ EE2 = 7,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Na Figura 40 estão apresentados os valores residuais e porcentagens de remoção para o E2 utilizando o CAP16. Observa-se para ambas águas de estudo e tempos de contatos, que a dosagem de 20  $\text{mg L}^{-1}$ , foi suficiente para atender a condição estabelecida para o E2, com exceção da AE-4-PC, com tempo de 30 minutos, em que foi necessário o emprego da dosagem de 40  $\text{mg L}^{-1}$ .

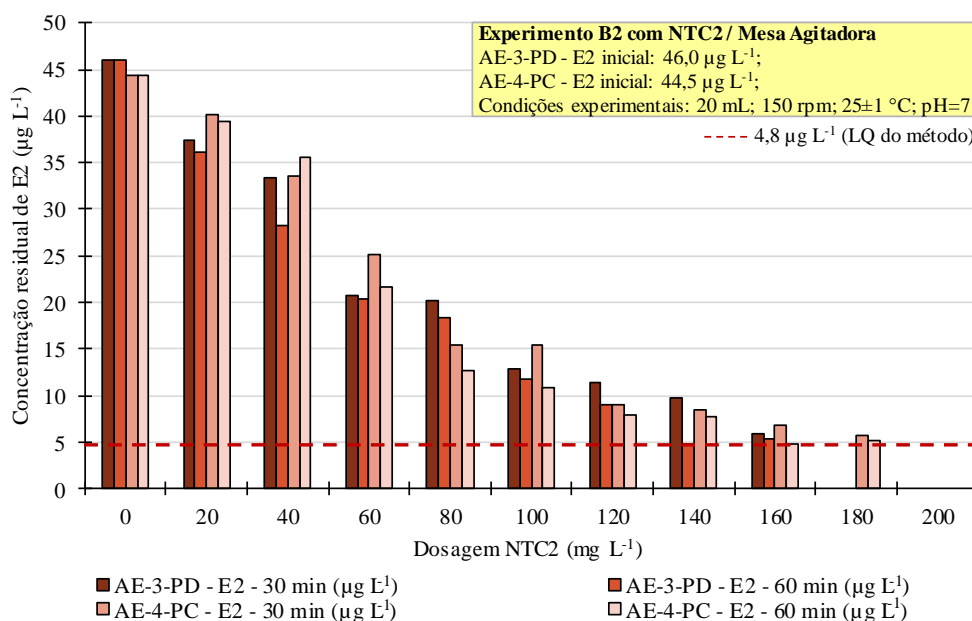
A Figura 41 apresenta comportamento similar ao observado para os agrotóxicos após o emprego do NTC2, em que foram requeridas dosagens do NM selecionado muito maiores que as do CAP selecionado. Sendo assim, pôde-se verificar que o E2, nas formas de PD e PC, requer dosagens de 180 e 200  $\text{mg L}^{-1}$  de NTC2, respectivamente, para ambos os tempos de contato avaliados.

Figura 40 – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP16



Fonte: Autor (2020)

Figura 41 – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2



Fonte: Autor (2020)

Na Figura 42 são apresentadas as concentrações residuais e porcentagens de remoção de EE2, na forma de PD, após adsorção em CAP16. É possível observar para a AE- 3- PD, que foi necessário utilizar as dosagens de 20 e 40 mg L<sup>-1</sup>, para os tempos de 60 e 30 minutos, respectivamente, para obter residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico. Já a Figura 43 apresenta os resultados obtidos após a adsorção em NTC2, e para atender a condição adotada

para o EE2, foi necessário utilizar dosagens de 180 e 200 mg L<sup>-1</sup> de NTC2, para os tempos de 60 e 30 minutos, respectivamente.

Figura 42 – Concentração residual de PD de EE2 para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP16

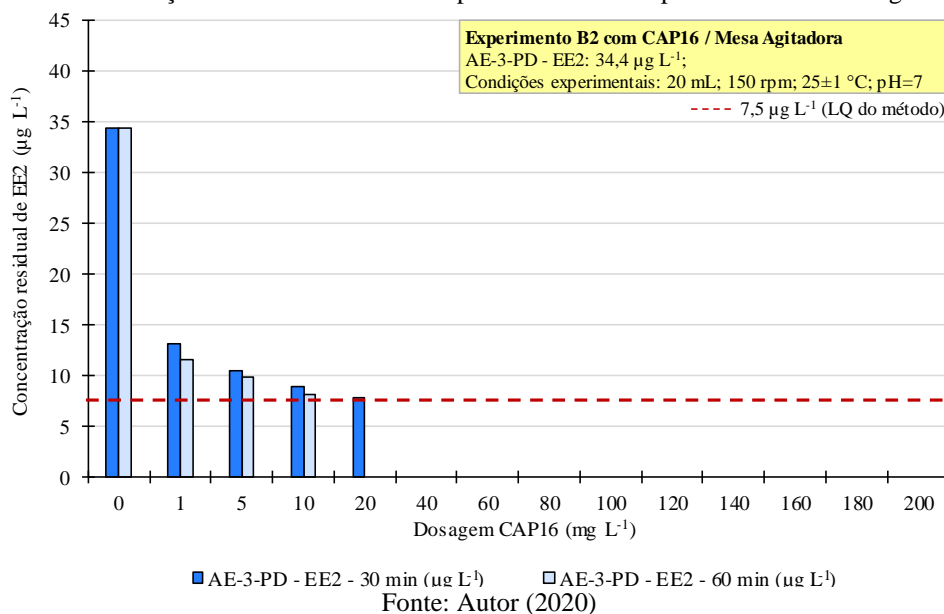
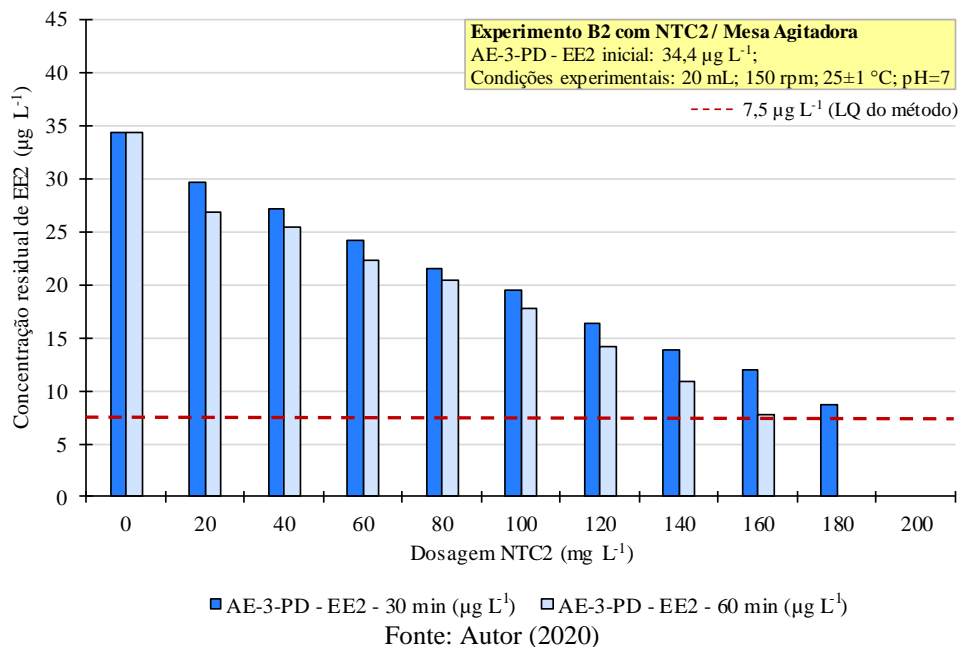


Figura 43 – Concentração residual de PD de EE2 para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2



Peres (2011) avaliou a remoção dos hormônios E2 e EE2 (concentração inicial = 20 µg L<sup>-1</sup>) adicionados em água bruta após adsorção em CAP de pinus (NI = 869 mg g<sup>-1</sup>), utilizando dosagens de 20 mg L<sup>-1</sup> e obteve remoções de 90,9 e 93,5% para E2 e EE2, respectivamente. Sendo assim, pode-se afirmar que os resultados desta pesquisa foram

aceitáveis de acordo com a literatura, uma vez que as concentrações dos hormônios foram maiores e obteve-se remoções da mesma ordem de grandeza.

A partir dos resultados obtidos para a determinação das condições adsorptivas para o CAP e NM selecionados para remoção dos hormônios, foram observadas as mesmas constatações obtidas para os agrotóxicos, em relação à perda de eficiência com o uso de analitos na forma de PC e ao uso de água bruta na composição das águas de estudo – AEs.

Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as concentrações residuais de MCs, adicionadas na forma de extrato em associação aos demais contaminantes de interesse nas formas de PD (concentração inicial =  $12,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de PC (concentração inicial =  $13,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, e dosagens de CAP5 e NTC2.

As dosagens foram selecionadas considerando a obtenção de concentrações residuais de MCs inferiores ao VMP de MCs de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Como o LQ do método cromatográfico para MCs ( $\text{LQ} = 1,81 \mu\text{g L}^{-1}$ ) é superior ao VMP determinado pela legislação vigente, as amostras foram concentradas 10 vezes ( $\text{LQ} = 181 \text{ ng L}^{-1}$ ).

Com base na Figura 44 verificou-se para as águas de estudo AE-3-PD e AE-4-PC, assim como observado para os pesticidas, que as dosagens de CAP5 de 1 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , para ambos os tempos de contato, apresentaram concentrações residuais superiores ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs.

Para o tempo de 30 minutos, pôde-se observar valores residuais abaixo do VMP para a dosagem de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , com concentrações de  $0,3$  e  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs (remoções de 99,4 e 98,3%) quando associadas aos compostos nas formas de PD e PC, respectivamente. Considerando o tempo de contato de 60 minutos, a dosagem de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  foi suficiente para atender ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs e produzir concentrações residuais de  $0,6$  e  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs (remoções de 98,8 e 98,1%), nas formas de PD e PC, respectivamente.

Na Figura 45 são apresentadas as concentrações residuais de MCs para diferentes dosagens de NTC2. Pôde-se verificar que a AE-3-PD e a AE-4-PC requerem dosagens de  $180 \text{ mg L}^{-1}$  de NTC2 para atender ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, para ambos os tempos de contato e associações. Para tempo de contato de 30 minutos, foram obtidas concentrações residuais de  $0,8$  e  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs (remoções de 93,7 e 97,9%), para PD e PC, respectivamente. Para o tempo de contato de 60 minutos, observou-se valores residuais de  $0,5$  e  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs (remoções de 96,0 e 98,5%), para PD e PC, respectivamente.

Figura 44 – Concentração residual de MCs associadas aos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5

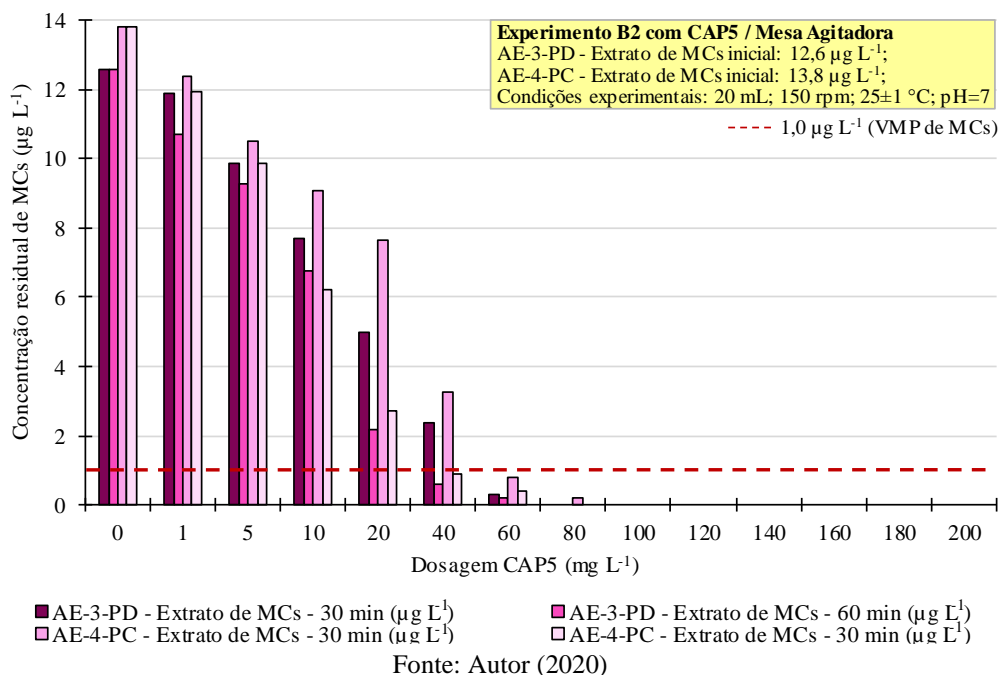
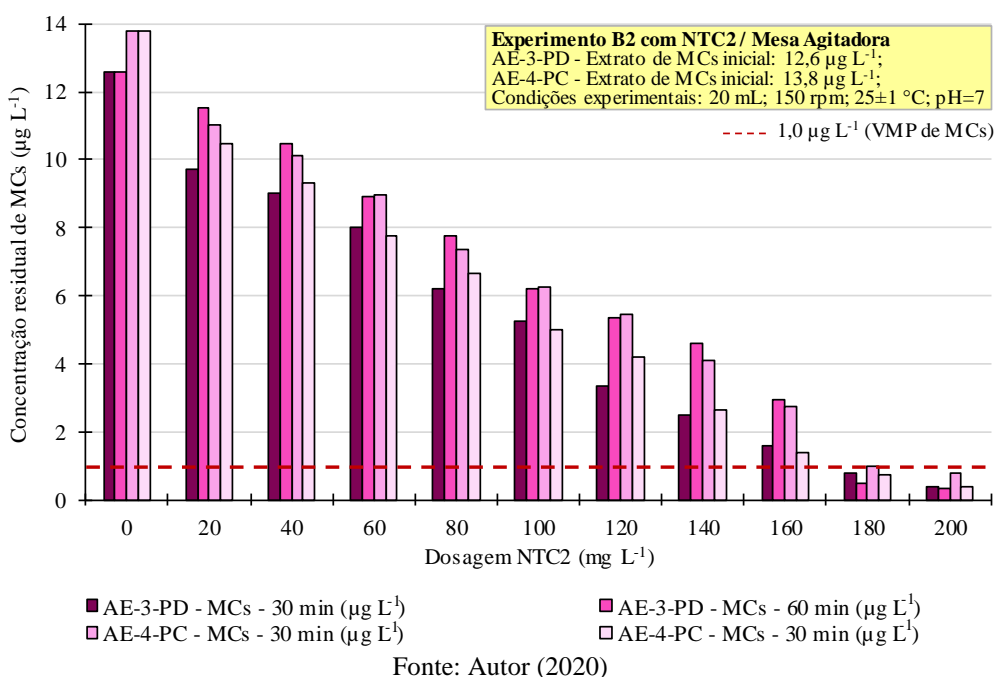


Figura 45 – Concentração residual de MCs associadas aos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC para diferentes tempos de contato e dosagens de NTC2



Fukumoto et al. (2019) preparam água de estudo com água tratada desclorada e utilizou também o CAP5 para determinar as condições de adsorção de MCs (concentração inicial = 18,9 µg L<sup>-1</sup>), avaliando os tempos de contato de 30 e 60 minutos. Para as dosagens de CAP5 de 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>, foram observadas concentrações residuais inferiores ao valor estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), com

valores residuais de 0,90 e 0,81  $\mu\text{g L}^{-1}$  de MCs para os tempos de contato de 60 e 30 minutos, respectivamente, resultando em valores da mesma ordem de grandeza aos obtidos neste trabalho.

Assim como observado para os demais contaminantes de interesse, para as MCs também foram observadas as mesmas constatações obtidas para os pesticidas e hormônios, em relação à perda de eficiência com o uso de analitos na forma de PC e ao uso de água bruta na composição das AEs.

Além dos possíveis compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água bruta, outro fator que provavelmente contribuiu para as baixas eficiências de adsorção em NTC2 foi a heterogeneidade da suspensão utilizada, visto que neste trabalho, foi empregado o método mecânico de dispersão. Estudos afirmam que o uso de métodos mecânicos como ultrassonicação permite a dispersão dos NTCs, entretanto, métodos químicos que utilizam dispersantes como surfactantes proporcionam a alteração da energia de superfície dos NTCs, melhorando as características de molhabilidade e adesividade, e aumentam a estabilidade da dispersão (CARVALHO, 2009; DA SILVA, 2013).

No entanto, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), limita a concentração máxima de surfactantes em 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  em águas para abastecimento, não sendo indicada a adição de surfactantes nas dosagens recomendadas na literatura em processos associados ao tratamento de água.

Uma outra alternativa seria a aplicação de NTCs imobilizados em leitos filtrantes fixos, visando a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos da água. Esta concepção tem apresentado eficiências de remoção superiores, quando comparadas aos NTCs em suspensão, uma vez que quando imobilizados, os NTCs formam uma nanoestrutura que favorece a adsorção de compostos nos entrelaces de encontro (REN et al. 2011; TIAN et al., 2012).

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

Sendo assim, devido aos elevados custos de aquisição de NMs e às altas dosagens necessárias para atender aos VMPs estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação

nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) para ATZ, SMZ e MCs, e aos valores de LQs do método cromatográfico para E2 e EE2, optou-se por não empregar o NTC2 em suspensão nos experimentos de tratabilidade da fase C. Os NMs utilizados nessa pesquisa foram imobilizados em elementos filtrantes de polietileno e empregados posteriormente, como descrito na fase experimental D.

Considerando os resultados obtidos nos Experimentos B1 e B2 optou-se pelo uso de analitos na forma de PC e de água bruta na composição das AEs nos experimentos de tratabilidade da fase C, uma vez que esta é a condição que se aproxima da situação real encontrada nos mananciais de abastecimento, além de ser uma condição desfavorável de tratamento (de mais difícil remoção) para os compostos de interesse. Sendo assim, para aplicação nos experimentos subsequentes de tratamento de água foram selecionadas as condições adsorptivas apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28 – Condições de adsorção selecionadas para os CAPs a serem empregadas em associação ao tratamento por ciclo completo no Experimento C2

Contaminante	Carvão Ativado Pulverizado	Dosagem (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de contato (minutos)
ATZ, SMZ e MCs	CAP5	60	30
		40	60
E2	CAP16	40	30
		20	60

Fonte: Autor (2020)

### 5.2.3 Experimento B3 – Seleção do CAG

#### 5.2.3.1 Determinação da porosidade dos CAGs

Para determinar a espessura de material granular de cada um dos filtros de CAG – FCAGs a fim de resultar em tempo de contato de 20 minutos entre os contaminantes e o material granular, foi determinada a porosidade dos mesmos. A Tabela 29 apresenta os dados de massa específica seca, massa específica dos sólidos, índice de vazios e porosidade.

Em função da porosidade, a espessura do material granular para os CAGs utilizados variou entre 2,0 e 2,3 cm. Verificou-se também que os valores de porosidade dos CAGs foram similares aos adotados por Kuroda (2006), Francisco (2016), Jurkevicz (2017) e Melo (2017), que em seus respectivos trabalhos utilizaram os mesmos carvões empregados nesse estudo, e adotaram para o cálculo da vazão, a porosidade média de 70%.

Tabela 29 – Valores de índices físicos e porosidades dos CAGs utilizados

Material	Massa específica seca - $\gamma_d$ (g cm <sup>-3</sup> )	Massa específica dos sólidos - $\gamma_s$ (g cm <sup>-3</sup> )	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

(\*) carvão importado

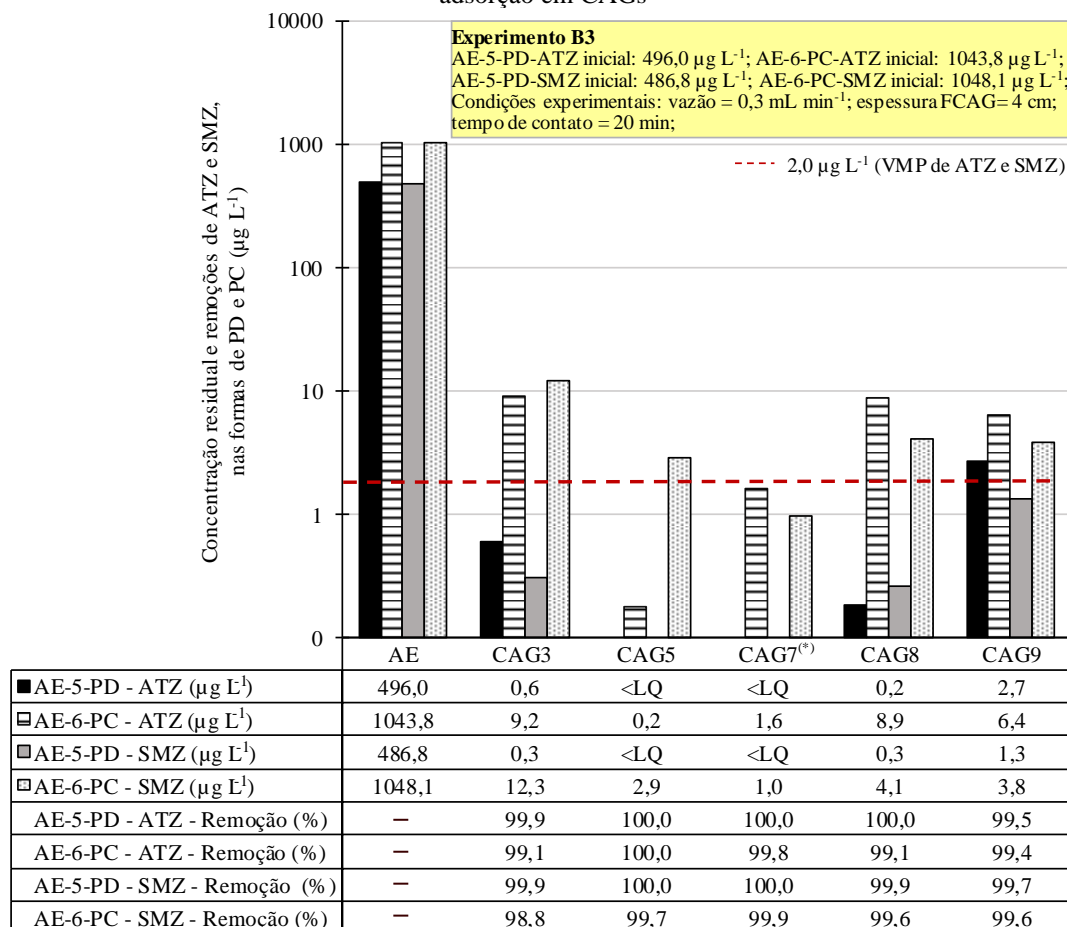
Fonte: Autor (2020)

### 5.2.3.2 Seleção do CAG

Para seleção dos adsorvedores granulares (carvão ativado granular – CAG) a serem empregados na remoção dos contaminantes de interesse nos ensaios de tratabilidade, foram utilizadas as águas de estudo AE- 5- PD e AE - 6 - PC, como apresentado na Tabela 21.

A Figura 46 apresenta os resultados de concentração residual de ATZ e SMZ para ambas AEs após filtração/adsorção, obtidos para a amostragem contínua do volume total tratado de cada filtro de carvão ativado granular – FCAG.

Figura 46 – Concentração residual nas formas de PD e PC de ATZ e SMZ, e percentual de remoção após adsorção em CAGs



Fonte: Autor (2020)

De forma geral, pode-se observar que todos os CAGs apresentaram elevada remoção de ATZ e SMZ, tanto para PC quanto para PD. As remoções dos agrotóxicos, para todos os carvões empregados, foram superiores a 98%, confirmando a elevada eficiência dos CAGs na adsorção destes compostos. Para ATZ e SMZ, na forma de PD (AE- 5- PD), com exceção do CAG9, os demais adsorvedores foram capazes de produzir águas com valores residuais inferiores a  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , de acordo com o VMP do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Devido aos baixos valores residuais (inferiores ao LQ para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>) obtidos após a concentração das amostras, conforme o Item 5.1.2, foi realizado um novo experimento utilizando a AE-6-PC, com concentrações majoradas dos agrotóxicos, na forma de PC.

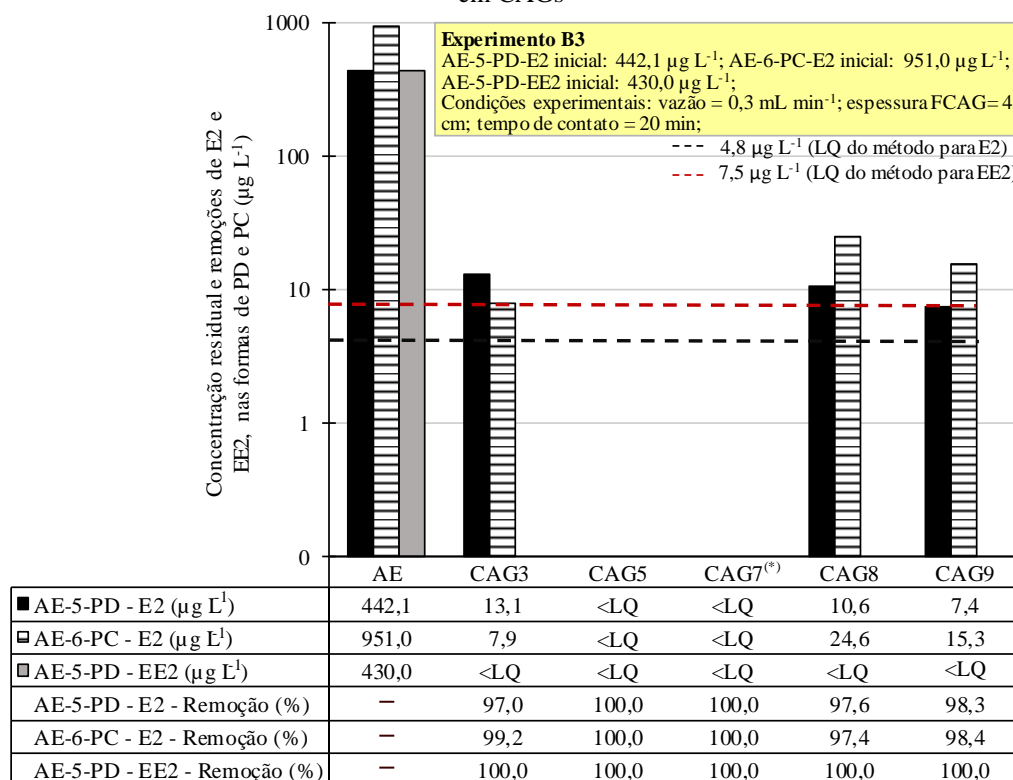
Considerando os resultados obtidos para a AE-6-PC, pôde-se observar que o CAG5 apresentou maior capacidade de remoção para a ATZ, ao passo que o CAG7<sup>(\*)</sup>, demonstrou ser melhor para a SMZ.

De forma similar ao Experimento B2, esperava-se que os carvões com elevados valores de NI (índice relacionado à microporosidade) apresentassem maiores eficiências de remoção de ATZ e SMZ, devido às suas baixas massas moleculares (216,1 e 202,0 Da, respectivamente). Conforme o esperado, os CAGs que apresentaram maiores eficiências de remoção para os agrotóxicos foram o CAG5 e CAG7<sup>(\*)</sup>, com valores de NIs de 1117 e 976  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Apesar deste resultado, para a ATZ não foi possível estabelecer uma correlação direta aceitável entre a eficiência obtida para os CAGs e os valores de NI ( $R^2$  de 0,63). Entretanto, para a SMZ, pôde-se verificar boa correlação entre esses parâmetros, com  $R^2$  de 0,95.

Melo (2017) realizou a seleção de CAGs, os mesmos utilizados neste trabalho, para a remoção de ATZ (concentração inicial =  $69,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e SMZ (concentração inicial =  $38,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na forma de PD e, observou elevada porcentagem de remoção para ambos os agrotóxicos. Tais resultados corroboram com os valores obtidos nesta pesquisa, uma vez que os residuais foram baixos.

A Figura 47 apresenta os resultados de concentração residual de E2 e EE2 para ambas AEs (AE- 5- PD e AE-6-PC) após filtração/adsorção, obtidos para a amostragem contínua do volume total tratado de cada FCAG. De forma geral, pode-se observar que todos os CAGs apresentaram elevada remoção dos hormônios, para ambas águas de estudo, com porcentagens de remoção superiores a 97%.

Figura 47 – Concentração residual nas formas de PD e PC de E2 e EE2, e percental de remoção após adsorção em CAGs



Fonte: Autor (2020)

Para a AE-5-PD, considerando o E2, os CAGs 5e 7<sup>(\*)</sup> foram capazes de produzir águas com valores residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico de 4,8 µg L<sup>-1</sup>. Já as concentrações residuais de EE2 foram inferiores ao LQ do método cromatográfico de 7,5 µg L<sup>-1</sup>, para todos os CAGs empregados. Para a AE-6-PC, foi observado novamente para o E2, que os CAGs 5e 7<sup>(\*)</sup> obtiveram melhor desempenho na adsorção deste hormônio, apresentando residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico.

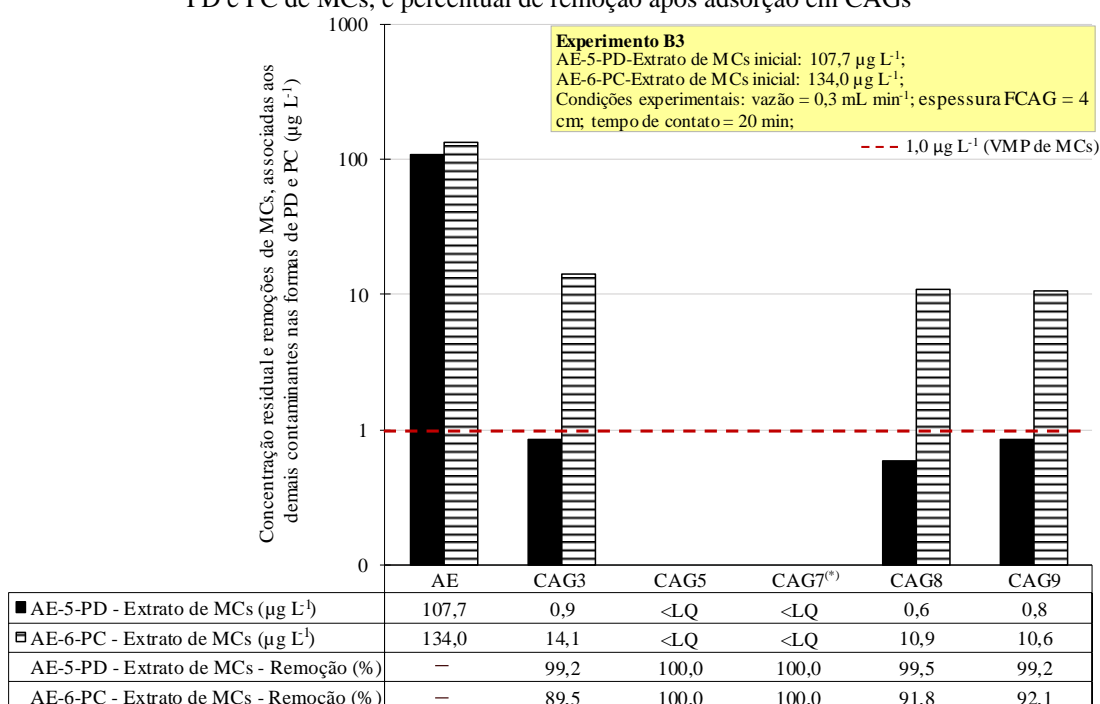
De forma similar aos pesticidas, novamente esperava-se que CAGs com elevados valores de NI apresentassem maiores eficiências de remoção de E2 e EE2, uma vez que estes hormônios possuem baixas massas moleculares (271,2 e 295,2 Da, respectivamente). Conforme o esperado, os CAGs que apresentaram maiores eficiências de remoção foram o CAG5 e CAG7<sup>(\*)</sup>, com NIs de 1117 e 976 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Devido as baixas concentrações residuais após a filtração/adsorção, para os hormônios não foram obtidas correlações satisfatórias entre os valores de NI e de eficiência após o uso dos CAGs.

Lima (2014) avaliou a remoção de E2 (concentração inicial = 2,55 mg L<sup>-1</sup>) utilizando dois carvões ativados granulares, CAG1 de origem vegetal e CAG2 de origem mineral. O autor observou que o CAG1 apresentou porcentagens de remoção de 64,6%, enquanto o CAG2 apresentou 74,9% de remoção. Neste trabalho a concentração inicial de E2 foi menor que a

utilizada pelo autor, e não foi possível observar a diferença em relação ao material de partida do CAG, uma vez que para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, os valores residuais foram inferiores ao LQ do método cromatográfico.

Na Figura 48 estão apresentadas as concentrações residuais e porcentagens de remoção de MCs para AE-5-PD e AE-6-PC, após filtração/adsorção para cada amostragem contínua do volume total tratado de cada FCAGs. De forma geral, pode-se observar para todos os CAGs porcentagens de remoção superiores a 89%, para ambas águas de estudo.

Figura 48 – Concentração residual de extrato com MCs, associadas aos demais contaminantes nas formas de PD e PC de MCs, e percentual de remoção após adsorção em CAGs



Fonte: Autor (2020)

Considerando o VMP de MCs de 1,0 µg L<sup>-1</sup>, estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017, para a AE-5-PD, todos os CAGs utilizados atenderam a legislação vigente. Para a AE-6-PC, foram obtidos resultados similares aos dos demais contaminantes, em que os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup> foram capazes de produzir concentrações residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico.

De forma similar ao Experimento B1, esperava-se que os carvões com elevados valores de IAM (índice relacionado à mesoporosidade) apresentassem maiores eficiências de remoção de MCs, devido às suas elevadas massas moleculares (massa entre 950 e 1050 Da). Conforme o esperado, os CAGs que apresentaram maiores eficiências de remoção para MCs foram o CAG5 e CAG7<sup>(\*)</sup>, com IAMs de 190 e 199 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Apesar deste

resultado estar coerente, para as MCs associadas aos demais contaminantes na forma de PD não foi possível estabelecer uma correlação direta aceitável entre a eficiência obtida para os CAGs e os valores de IAM ( $R^2$  de 0,6), entretanto, para as MCs associadas aos contaminantes na forma de PC pode-se observar correlação entre esses parâmetros, com  $R^2$  de 0,82.

Fukumoto e Kuroda (2019) realizaram um estudo de seleção de CAGs para remoção de MCs de águas para abastecimento, utilizando água de estudo com água ultrapura e MCs, com concentração de  $19,28 \mu\text{g L}^{-1}$  e empregando os mesmos CAGs deste trabalho. As autoras observaram que, após 24 horas de experimento em escoamento contínuo, os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup> apresentaram residuais de 0,09 e  $0 \mu\text{g L}^{-1}$  (valor <LQ), com remoções de 99,5 e 100%. Os valores obtidos pelas autoras foram próximos aos verificados neste trabalho, evidenciando, que CAGs com elevados valores de IAM, apresentam boa capacidade de remoção de MCs dissolvidas em águas.

Diferentemente do comportamento observado para a seleção de CAPs, os CAGs de melhor desempenho para adsorção dos contaminantes de interesse apresentaram maiores valores de NI e IAM, uma vez que o CAG5 possui NI de  $976 \text{ mg g}^{-1}$  e IAM de  $190 \text{ mg g}^{-1}$  e o CAG 7 possui NI de  $1117 \text{ mg g}^{-1}$  e IAM de  $199 \text{ mg g}^{-1}$ .

Na Tabela 30 é apresentada a caracterização complementar do carvão nacional de origem vegetal e do carvão importado de origem mineral selecionados, 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.

Tabela 30 – Caracterização complementar do CAG5 e CAG7<sup>(\*)</sup> em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAG5	CAG7 <sup>(*)</sup>
Área de superfície específica BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Microporos	717,1 (88%)	807,9 (79%)
	Mesoporos	101,1 (12%)	213,1 (21%)
	<b>Total</b>	<b>818,2</b>	<b>1021,0</b>
Volume específico em função do tamanho do poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Microporos total	0,323 (75%)	0,341 (64%)
	Mesoporos total	0,106 (25%)	0,201 (36%)
	<b>Total</b>	<b>0,429</b>	<b>0,554</b>

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2019)

Pode-se constatar que:

- CAG5: área de superfície específica (BET) total de  $818,27 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , sendo que os microporos contribuíram com uma área de  $717,1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (88%). Do volume específico total de poros de  $0,429 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , os microporos contribuíram com aproximadamente 75% ( $0,323 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ). Em

relação aos mesoporos, a área de BET foi de  $101,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (12%) e o volume específico de poros de  $0,106 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (25%).

- CAG 7<sup>(\*)</sup>: 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 específico 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%).

Em relação aos CAGs é importante observar que, apesar dos CAGs selecionados apresentarem maiores valores de NI e IAM, o desempenho em relação à capacidade de adsorção dos contaminantes de interesse, não dependeu exclusivamente destes parâmetros, e tampouco da quantidade de micro e mesoporos, visto que todos os carvões foram capazes de adsorver quantidades substanciais dos compostos e apresentar porcentagens de remoção na faixa de 89% a 100%.

## 5.2.4 Caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados)

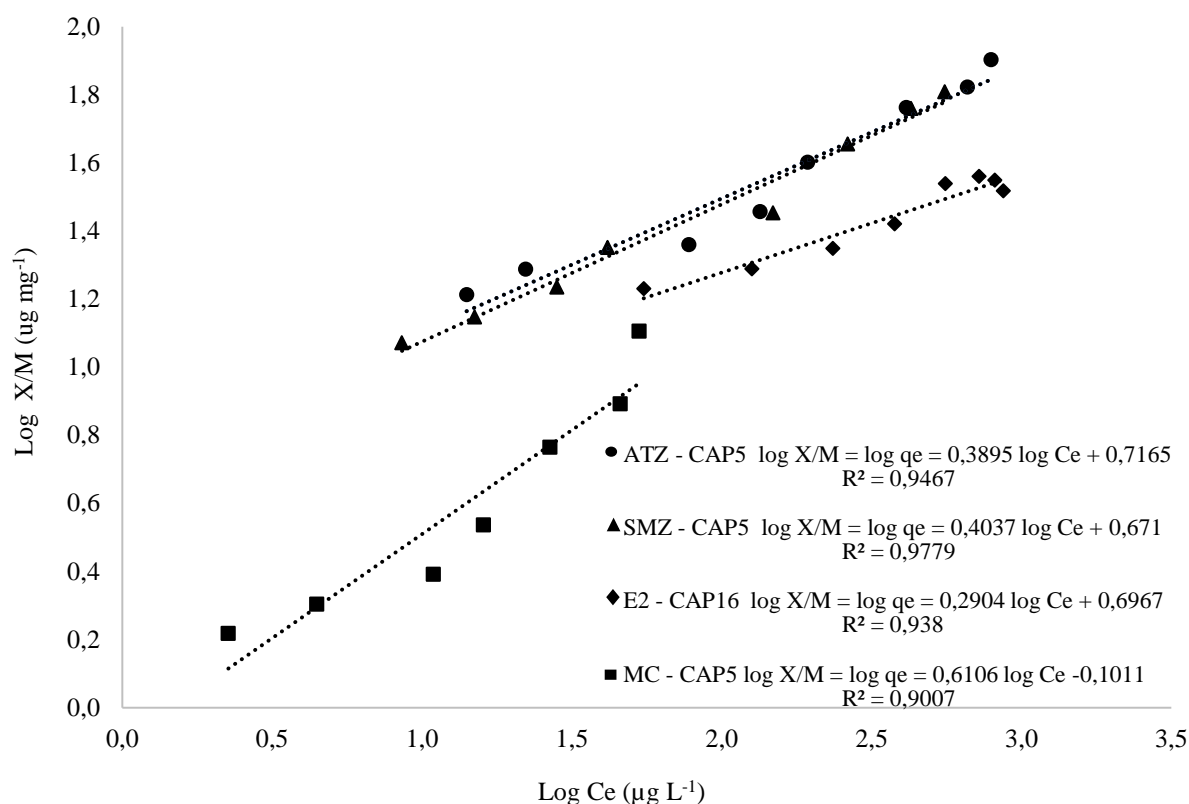
### 5.2.4.1 Experimento B4 – Isotermas de adsorção para os CAPs selecionados

As isotermas de adsorção foram elaboradas, de acordo com o modelo de Freundlich, com a utilização de águas de estudo preparadas para cada contaminante individualmente, nas formas de PC, resultando em concentrações de 992,4; 715,9; 903,8 e  $84,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente. As isotermas de adsorção, para os CAPs 5 e 16, foram determinadas em relação às concentrações residuais dos contaminantes de interesse, no tempo de equilíbrio, para cada dosagem de CAP, como observado na Figura 49.

A isotermas foram elaboradas com o objetivo de determinar a capacidade máxima –  $q_{\text{emáx}}$  e os parâmetros  $K_f$  e  $n$ , que estão relacionados respectivamente, à capacidade adsorptiva do carvão ativado e à força de ligação entre os agentes de adsorção. Dessa forma, são considerados melhores adsorventes, os carvões ativados que apresentam valores de  $K_f$  elevados e de  $1/n$  inferiores a 1 (BRASIL; BRANDÃO, 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; MÜLLER, RAYA-RODRIGUEZ, COELHO et al., 2012; VARGA et al., 2019; WANG et al., 2014).

As isotermas foram elaboradas em relação às concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs, nos tempos de equilíbrio de 18, 21, 9 e 6 horas, respectivamente, para cada dosagem de CAP empregada, apresentando valores de correlação de Pearson ( $R^2$ ) de 0,9467; 0,9779; 0,938 e 0,9007, respectivamente, como observado na Figura 49. Na Tabela 31 são apresentados os valores de  $q_{\text{emáx}}$ ,  $K_f$ ,  $1/n$  e  $n$  obtidos a partir das isotermas dos compostos de interesse.

Figura 49 – Isotermas de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs para os CAPs 5 e 16 utilizando o modelo de Freundlich



Fonte: Autor (2020)

Tabela 31 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs residuais para os CAPs 5 e 16

Composto/CAP	$q_{em\acute{a}x}$ ( $\mu\text{g mg}^{-1}$ )	$K_f$	$1/n$	$n$
ATZ / CAP5	76,50	5,21	0,39	2,57
SMZ / CAP5	66,62	4,69	0,40	2,48
E2 / CAP16	35,91	4,97	0,29	3,44
MCs / CAP5	11,93	0,79	0,61	1,64

Fonte: Autor (2020)

Para ATZ e SMZ foram obtidos valores de  $K_f$  de 5,21 e 4,69 e de  $1/n$  de 0,39 e 0,40, respectivamente. Como mencionado anteriormente, quanto maior o valor de  $K_f$ , maior a capacidade adsorptiva do carvão, sendo assim, na literatura foram observados valores superiores deste parâmetro, indicando que no presente trabalho, a capacidade adsorptiva do carvão selecionado foi inferior aos trabalhos já publicados. Para o parâmetro  $1/n$ , quanto mais próximo de zero, maior a força de ligação entre os agentes de adsorção, dessa forma os valores de  $1/n$  observados para ATZ e SMZ são baixos e semelhantes aos obtidos por outros autores (LLADÓ et al., 2015; MELO, 2017; TAN et al., 2016), indicando que uma boa ligação entre o CAP selecionado e estes agrotóxicos.

Lladó et al. (2015), elaboraram isotermas de Freundlich para a ATZ empregando carvão betuminoso, com dosagem de adsorvente fixa de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e de ATZ variando de 1 a  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , e obtiveram valores de  $K_f$  e  $1/n$  de 69,57 e 0,29, respectivamente. Enquanto, Tan et al. (2016) obteve para carvão de palha de milho, com dosagem fixa de  $330 \text{ mg L}^{-1}$ , valores de  $q_{\text{emáx}} = 92 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ ,  $K_f = 27,22$  e  $1/n = 0,48$  em relação a adsorção de ATZ, com concentração deste pesticida variando de 0,5 a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

Melo (2017) elaborou isotermas de adsorção para ATZ (concentração inicial =  $170 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) e SMZ (concentração inicial =  $154 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) utilizando o CAP5, com dosagem variando de 10 a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . Em relação aos parâmetros  $q_{\text{emáx}}$ ,  $K_f$  e  $1/n$ , para ATZ foram obtidos  $155,3 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ , 10,38 e 0,53, respectivamente, e para SMZ foram observados valores de  $135,7 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ , 8,26 e 0,56, respectivamente.

Verifica-se que os valores de  $K_f$  e  $1/n$  quanto a remoção dos agrotóxicos diferem dos valores encontrados na literatura, uma vez que a maioria dos trabalhos utilizam padrão analítico na composição das águas de estudo, enquanto nesta pesquisa foram utilizados produtos comerciais, o que pode superestimar tanto a capacidade máxima de adsorção, quanto os índices empiricamente calculados, evidenciando novamente a necessidade de utilização de PC em pesquisas e, especialmente, em investigações técnicas, visto que, esta é a forma predominantemente encontrada nos mananciais.

Para E2 foram obtidos valores de  $K_f$  e  $1/n$  de 4,97 e 0,29, respectivamente. Na literatura pode-se observar trabalhos com resultados divergentes em relação aos obtidos nesta pesquisa, como ocorreu para Fernandes et al. (2011), Tonucci (2014) e Yoon et al (2007), principalmente para o parâmetro  $K_f$ . Para o parâmetro  $1/n$ , de forma geral, foram observados valores inferiores aos obtidos na literatura, indicando que ocorreu boa ligação entre o CAP selecionado e este hormônio.

Yoon et al. (2007) elaboraram isotermas de Freundlich para a E2 empregando carvão mineral, com dosagem de adsorvente variando de 1 a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração fixa de ATZ de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e tempo de contato de 4 horas. Os autores obtiveram valores de  $K_f$  e  $1/n$  de 4,12 e 0,31, respectivamente, indicando menor valor de  $K_f$ , enquanto o valor de  $1/n$  foi da mesma ordem de grandez ao observado neste trabalho.

Fernandes et al. (2011) obtiveram para amostra de turfa, com dosagem variando de 50 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , valores de  $q_{\text{emáx}}$ ,  $K_f$  e de  $1/n$  de  $0,20 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ , 1,10 e 0,63 em relação a adsorção de E2, com concentração fixa de  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Tonucci (2014) elaborou isotermas de adsorção para CAP de origem de madeira, com dosagem variando de 2 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração fixa de

E2 de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ . A autora observou para temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e tempo de contato de 2 horas, valores de  $K_f$  e  $1/n$  de 66,90 e 0,56, respectivamente.

Os resultados da literatura e os obtidos neste trabalho indicam, assim como verificado para os agrotóxicos que o tipo de material adsorvente, a forma em que o contaminante é empregado (produto analítico ou produto comercial), a matriz de diluição e o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente influenciam diretamente nos parâmetros de adsorção, aumentando ou reduzindo a capacidade adsortiva do carvão ativado ( $K_f$ ) e à força de ligação entre os agentes de adsorção ( $1/n$ ).

Para as MCs foram obtidos valores de  $K_f$  e de  $1/n$  de 0,79 e 0,61, respectivamente. Na literatura foram observados dados da mesma ordem de grandeza para ambos os parâmetros, indicando que os resultados obtidos neste trabalho, estão de acordo com trabalhos já publicados para adsorção de MCs.

Müller, Raya-Rodrigues e Cybis (2009) construíram isotermas de adsorção para MCs, segundo o modelo de Freundlich (2005), empregando carvão de madeira, com dosagem de adsorvente variando de 5 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração fixa de MCs de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , tempo de contato de 2 horas. Os parâmetros obtidos para a isoterma foram de  $11,37 \mu\text{g mg}^{-1}$ , 0,58 e 0,60, para  $q_{\text{emax}}$ ,  $K_f$  e  $1/n$ , respectivamente, sendo estes valores próximos aos observados neste trabalho.

Fukumoto e Kuroda (2019) elaboraram isotermas de Freundlich para as MCs empregando carvão de madeira, com dosagem de adsorvente variando de 5 a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração fixa de MCs de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e tempo de contato de 6 horas. As autoras obtiveram valores de  $q_{\text{emax}}$ ,  $K_f$  e  $1/n$  de  $9,1 \mu\text{g mg}^{-1}$ , 0,32 e 0,80, respectivamente, indicando menor valor de  $K_f$ , enquanto o valor de  $1/n$  foi superior ao observado neste trabalho.

De forma geral, pode-se perceber que diferentemente dos outros contaminantes, para as MCs foram obtidos valores de  $K_f$  e  $1/n$  da mesma ordem de grandeza aos observados na literatura. Para estes trabalhos, pode-se observar que concentrações de MCs e carvões de originados a partir da madeira acarretam em valores similares para os parâmetros empregados na isoterma de Freundlich.

Segundo Brasil e Brandão (2005), em alguns casos, o modelo de Freundlich pode apresentar valores mais elevados de  $q_{\text{emax}}$  e corresponderem a valores inferiores de  $K_f$ , induzindo a uma interpretação errônea sobre a real capacidade de adsorção do carvão ativado. Sendo assim, muitos trabalhos não apresentam os valores de  $q_{\text{emax}}$ , considerando que o parâmetro  $K_f$  pode representar melhor a capacidade adsortiva de um determinado carvão.

De forma ideal, valores maiores de  $q_{\text{emax}}$  deveriam corresponder aos maiores de  $K_f$  e aos menores de  $1/n$ , como obtidos por Almeida et al. (2015), Park et al. (2017), Shirmardi et al. (2016) e Wei et al. (2018). Entretanto, diversos estudos obtiveram maiores valores de  $q_{\text{emax}}$  para menores valores de  $K_f$ , evidenciando a importância da avaliação do parâmetro  $K_f$  para selecionar o carvão ativado de maior capacidade adsorptiva, uma vez que o  $K_f$  corresponde à interceptação da reta ajustada, ao passo que o valor de  $q_{\text{emax}}$  pode variar em função das dosagens de CAP utilizadas no experimento.

De modo geral, a adsorção de compostos orgânicos pode ser influenciada pelas características intrínsecas das moléculas como tamanho, hidrofobicidade e presença de grupos funcionais que podem reger as interações entre adsorvente e os adsorvatos (interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações por pontes de hidrogênio) (Moreno-Castilla, 2004, Lladó et al. 2015). Os carvões ativados apresentam superfícies não polares e tendem a adsorver preferencialmente compostos hidrofóbicos, que por sua vez, possuem geralmente alto coeficiente de partição octanol-água –  $\log K_{ow}$ , no qual os valores para os compostos de interesse são 2,61; 2,18; 3,90 e 2,16, para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Estudos indicam que o  $\log K_{ow}$ , pode ser considerado um indicador inicial da afinidade de adsorção em carvões ativados (Li et al. 2009; Mohamed et al. 2011 e Westerhoff et al., 2005). A ordem decrescente dos valores de  $\log K_{ow}$  foi  $\log K_{owE2} > \log K_{owATZ} > \log K_{owSMZ} > \log K_{owMCs}$  e a ordem obtida para os valores de  $K_f$  foi  $K_{fATZ} > K_{fE2} > K_{fSMZ} > K_{fMCs}$ . A diferença em porcentagem para os valores de  $K_f$  de ATZ e E2 foi de 4,6%. Sendo assim, os dados obtidos neste estudo, foram coerentes com o pressuposto, indicando que as interações de hidrofobicidade, devido a polaridade das moléculas, pode ter influenciado a adsorção para os CAPs.

#### 5.2.4.2 Experimento B5 – Curvas de ruptura para os CAGs selecionados

As curvas de ruptura foram elaboradas de acordo com a Equação 12, com a utilização de águas de estudo – AEs preparadas individualmente, com concentrações de ATZ, SMZ e E2 da ordem de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ , em que estas variaram ao longo do experimento, uma vez que as AEs foram preparadas a cada duas semanas e de  $403,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, uma vez que a exaustão da toxina ocorreu em menor tempo que os demais contaminantes.

Além disso, também foi preparada a água de estudo MIX – AE-MIX, composta por todos os contaminantes de interesse, com as mesmas ordens de concentração para ATZ, SMZ,

E2 e  $411,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para MCs. Neste experimento foi utilizado o CAG5, adsorvedor selecionado no Experimento B3. As curvas de ruptura são apresentadas nas Figuras 50, 51, 52 e 53.

Figura 50 – Curvas de ruptura de ATZ residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5

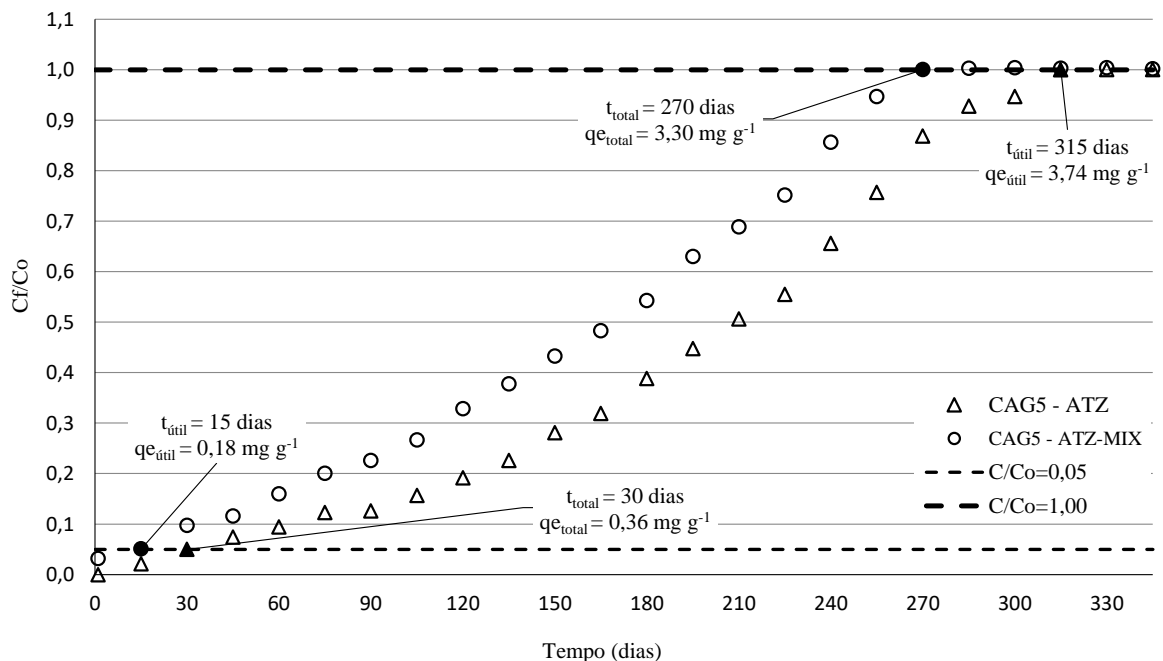


Figura 51 – Curvas de ruptura de SMZ residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5

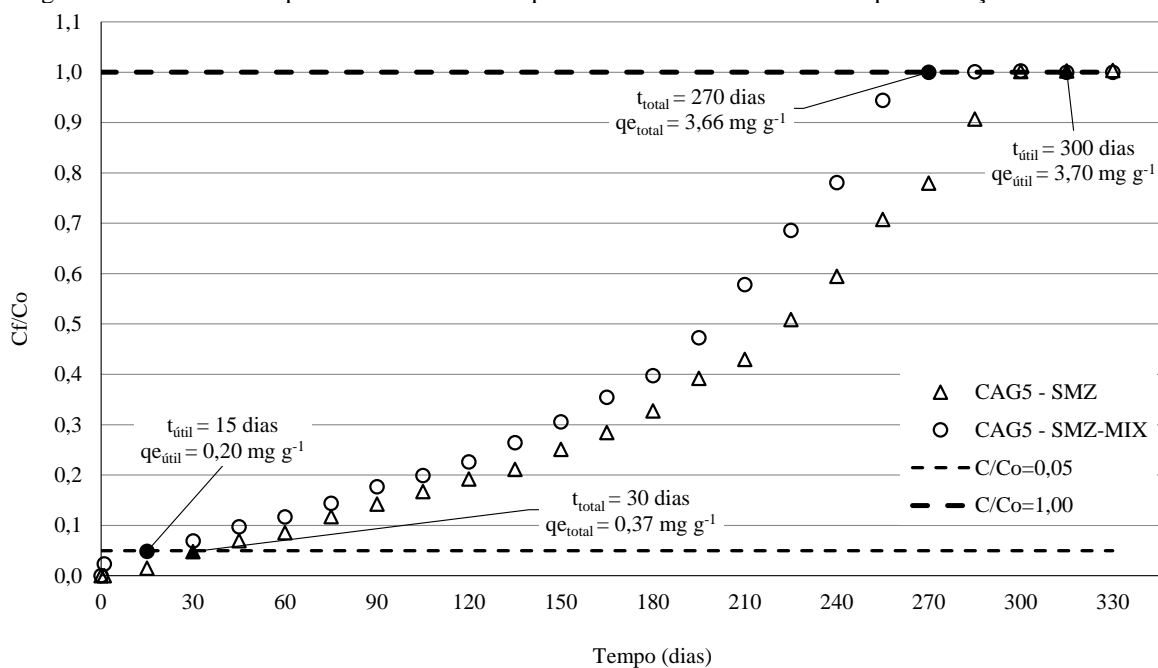


Figura 52 – Curvas de ruptura de E2 residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5

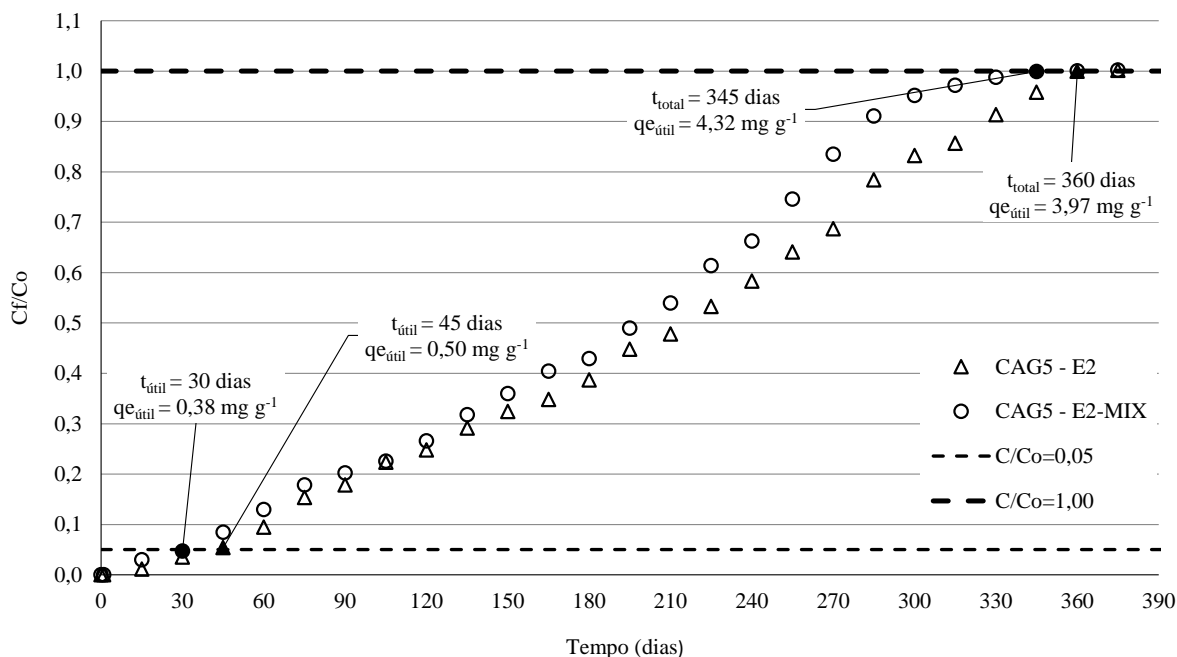
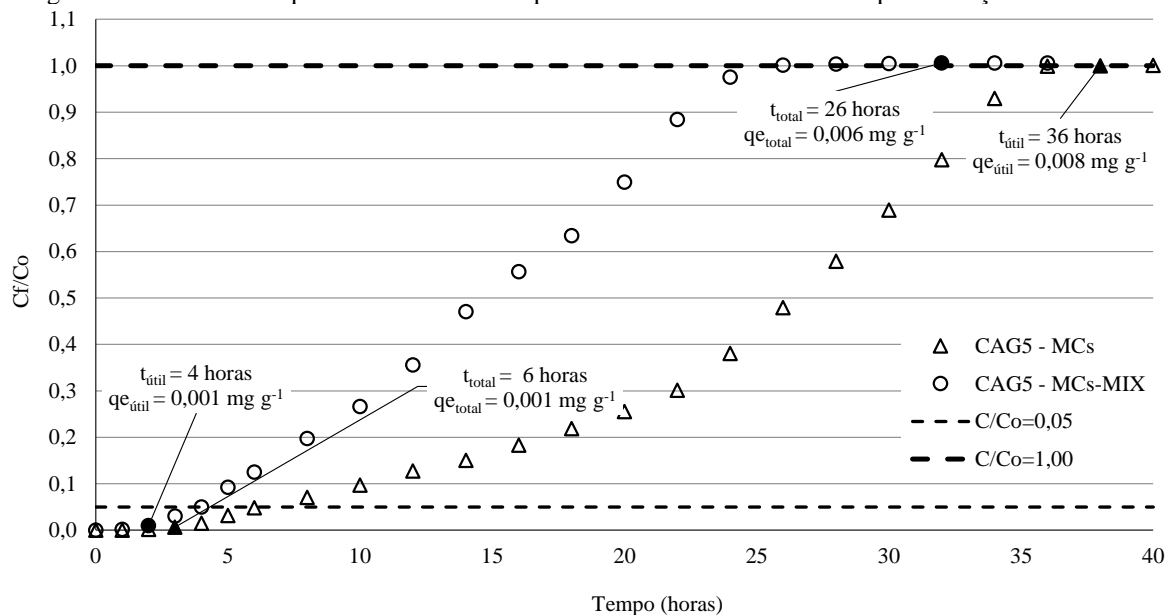


Figura 53 – Curvas de ruptura de MCs residual para AE individual e AE-MIX após adsorção em CAG5



As curvas de ruptura foram determinadas em relação às concentrações residuais dos contaminantes de interesse. Após a obtenção das curvas de ruptura, foram calculados os valores das capacidades útil –  $q_{e\text{útil}}$  e total –  $q_{e\text{total}}$  de adsorção para os contaminantes de interesse, ou seja, para quando  $C_f/C_0 = 0,05$  e para quando  $C_f/C_0 = 1$ , respectivamente. Os dados obtidos nas curvas de ruptura são apresentados na Tabela 32.

De modo geral, os resultados obtidos apresentaram elevados valores de  $q_{\text{útil}}$  e  $q_{\text{total}}$  para ATZ, SMZ e E2, enquanto para as MCs os valores foram muito inferiores quando comparado aos demais contaminantes. A capacidade do CAG5 foi totalmente exaurida em 315, 300, 360 e 1,5 (36 horas) dias para ATZ, SMZ, E2 e MCs nas AEs individuais, respectivamente. Considerando a AE-MIX, a capacidade total do CAG5 foi exaurida em 270, 270, 360 e 1,08 (26 horas) dias para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Para todos os contaminantes, com exceção do E2, pode-se observar que tanto os valores de capacidade máxima adsorptiva  $q_{\text{útil}}$  e  $q_{\text{total}}$ , como os tempos  $t_{5\%}$  e  $t_t$  são menores para os contaminantes presentes na AE-MIX, evidenciando a ocorrência de competição pelos sítios adsorptivos do CAG e assim, reduzindo a capacidade de adsorção, quando comparados aos resultados dos contaminantes separadamente.

Tabela 32 – Parâmetros de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs determinados para cada curva de ruptura

Contaminantes	T5% (dia)	$t_t$ (dia)	$q_{\text{útil}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{\text{total}}$ (mg g <sup>-1</sup> )
ATZ	30	315	0,36	3,74
ATZ-MIX	15	270	0,18	3,30
SMZ	30	300	0,37	3,70
SMZ-MIX	15	270	0,20	3,66
E2	45	360	0,50	3,97
E2-MIX	30	345	0,38	4,32
MCs	0,25	1,5	0,001	0,008
MCs-MIX	0,17	1,08	0,001	0,006

Fonte: Autor (2020)

Gupta et al., (2011) avaliaram a capacidade máxima adsorptiva de carvão produzido a partir de borracha de pneu, com volume de microporos de 0,28 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Empregando-se concentração inicial de ATZ de 12 mg L<sup>-1</sup> e vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup>, os autores obtiveram  $q_{\text{total}}$  de 81,62 mg g<sup>-1</sup>, porém não foi informado o tempo total para a exaustão.

Os dados obtidos indicam que apesar dos carvões apresentarem volume de microporos da mesma ordem de grandeza, o carvão de borracha de pneu apresenta maior capacidade adsorptiva que o CAG5, uma vez que o  $q_{\text{total}}$  foi superior, considerando que a concentração inicial de ATZ foi 12 vezes maior que a utilizada no presente trabalho. Logo, pode-se inferir que o material de partida também pode influenciar no desempenho adsorptivo do carvão.

Lima (2014) utilizou carvão granular para remoção de E2 e avaliou a capacidade máxima adsorptiva de CAG de origem vegetal, produzido a partir da casca de coco, com volume de microporos de 0,209 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A concentração inicial de E2 foi de 2,55 mg L<sup>-1</sup>, sendo utilizada

vazão de  $6,5 \text{ mL min}^{-1}$  e espessura de CAG de  $3,6 \text{ cm}$ , em que a autora obteve  $q_{\text{etotal}}$  de  $10,92 \text{ mg g}^{-1}$ , com  $t_t$  de  $4320$  minutos. O  $t_t$  obtido no presente trabalho foi superior ( $360$  dias), enquanto a  $q_{\text{etotal}}$  foi de  $3,97 \text{ mg g}^{-1}$ .

Estas discrepâncias evidenciam que as condições experimentais, as características do adsorvente e do contaminante, bem como a concentração inicial do composto podem influenciar diretamente na capacidade adsortiva do carvão. A concentração inicial de E2 utilizada por Lima (2014) foi superior e o CAG apresenta volume de microporos inferior ao observado para o CAG5 de  $0,323 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , tais informações indicam a provável razão do menor tempo de exaustão obtida pela autora.

Além disso, o E2 possui natureza hidrofóbica ( $K_{\text{ow}} = 3,90$ ), favorecendo o mecanismo de adsorção pelo carvão ativado granular e, conseqüentemente, apresentando maiores valores de  $q_{\text{eútil}}$  e  $q_{\text{etotal}}$ , quando comparado aos compostos com menores valores de  $K_{\text{ow}}$ , como os demais contaminantes de interesse.

Os valores de  $q_{\text{eútil}}$  ( $0,001 \text{ mg g}^{-1}$ ) e  $q_{\text{etotal}}$  ( $0,008 \text{ mg g}^{-1}$ ) obtidos para as MCs foram coerentes com a literatura, uma vez que Fukumoto e Kuroda (2020) avaliaram a capacidade adsortiva de MCs utilizando o mesmo CAG deste experimento, porém com concentração inicial de MCs de  $99,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , valor quatro vezes menor ao utilizado neste trabalho. As autoras obtiveram valores de  $q_{\text{eútil}}$  e  $q_{\text{etotal}}$  de  $0,004$  e  $0,015 \text{ mg g}^{-1}$  para os tempos de  $25$  e  $108 \text{ h}$ .

Albuquerque Júnior et al., (2008) obtiveram curvas de rupturas para avaliar a capacidade máxima adsortiva de dois CAGs, produzidos a partir do endocarpo do côco (CS) e do bagaço da cana de açúcar (SCB), com volume de mesoporos de  $0,21$  e  $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. A concentração inicial de MCs variou de  $12,5$  a  $19,1 \text{ mg L}^{-1}$ , a vazão empregada de foi  $10,5 \text{ mL min}^{-1}$  e a espessura de CAG foi de  $2,4 \text{ cm}$ . Os autores obtiveram como resultado, valores de  $q_{\text{etotal}}$  de  $12,82$  e  $4,11 \text{ mg g}^{-1}$ , para os CAGs SBC e CS, respectivamente.

Novamente, estes resultados corroboram com a afirmativa de que a concentração inicial do contaminante está diretamente ligada a capacidade máxima adsortiva, em que elevadas concentrações reduzem os valores de  $q_{\text{eútil}}$  e  $q_{\text{etotal}}$ , e conseqüentemente, dos tempos de exaustão  $t_{\text{útil}}$  e  $t_t$ . Além disso, as MCs apresentam menor valor de valor de  $K_{\text{ow}}$  dentre os contaminantes de interesse ( $\log K_{\text{ow}} = 2,16$ ), dificultando o mecanismo de adsorção pelo CAG, resultanto em menores valores de  $q_{\text{eútil}}$  e  $q_{\text{etotal}}$ .

Logo, assim como indicado no Experimento B4, o  $\log K_{\text{ow}}$ , pode ser utilizado como indicador inicial da afinidade de adsorção em carvões ativados, como observado por Westerhoff et al., (2005), Li et al., (2009) e Mohamed et al., (2011). Dessa forma, os dados obtidos neste

estudo, foram coerentes com este pressuposto, uma vez que em ordem crescente os valores de  $\log K_{ow}$  foi  $\log K_{owMC} < \log K_{owSMZ} < \log K_{owATZ} < \log K_{owE2}$  e a ordem obtida de  $q_{etotal}$  para os contaminantes separadamente foi  $q_{etotalE2} > q_{etotalATZ} > q_{etotalSMZ} > q_{etotalMCs}$ , indicando que as interações hidrofobicidade, devido a polaridade das moléculas, pode ter influenciado a adsorção para os CAGs.

### 5.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR

Para complementar a caracterização dos adsorvedores empregados na remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs foram obtidos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao módulo de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR, antes do uso nos experimentos de adsorção. Na Figura 54 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR para os CAPs 5, 8<sup>(\*)</sup> e 16, para os NTC1, NTC2 e NTC3-O e para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, selecionados nos Experimentos B1, D1, e B3, respectivamente.

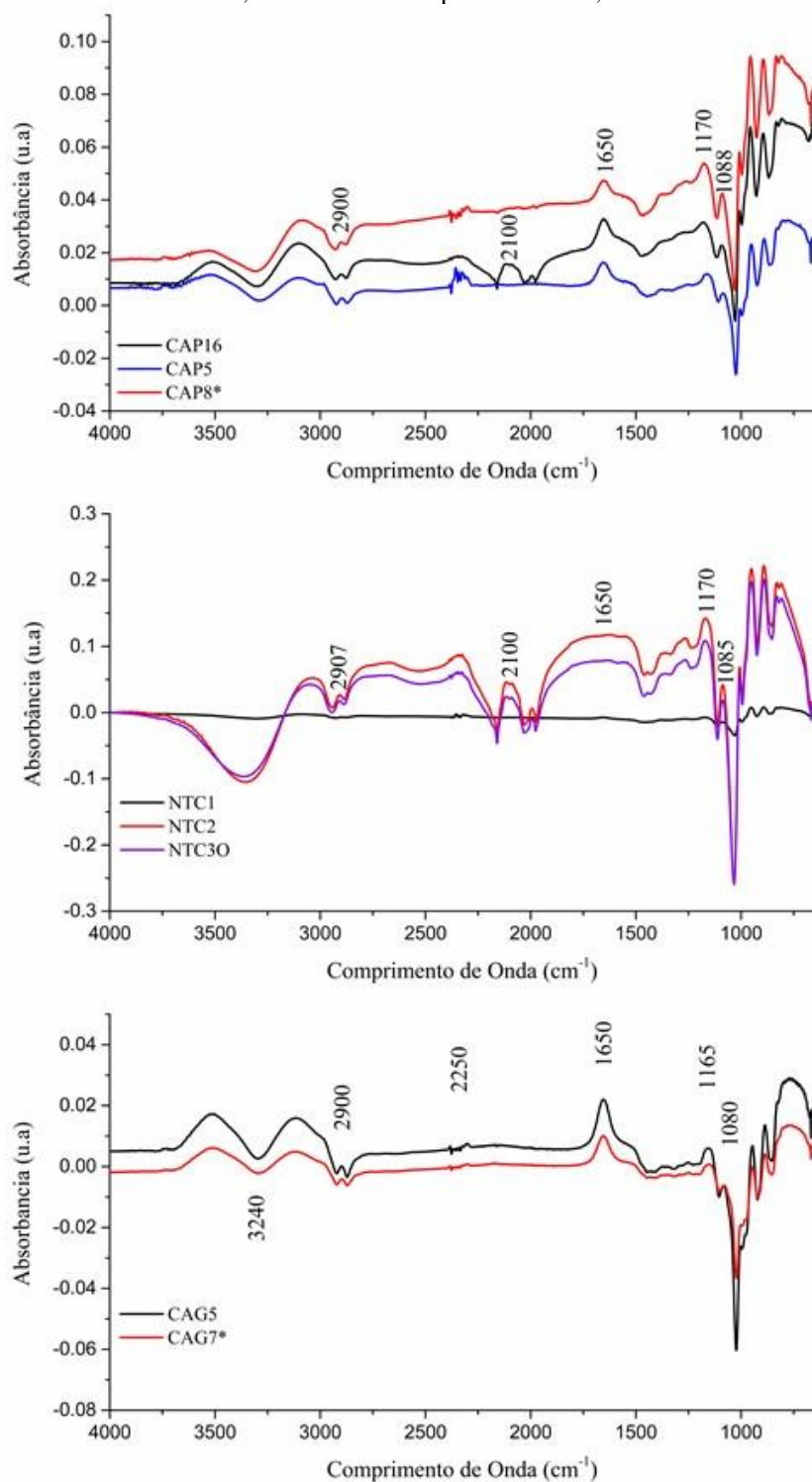
Nos espectros da Figura 54, destacam-se as bandas 3500, 3240, 2900, 2100, 1650, 1170 – 1165 e 1080 – 1088  $\text{cm}^{-1}$  para os materiais adsorvíveis analisados. A banda de 3500  $\text{cm}^{-1}$  dos CAPs e CAGs está relacionada à vibração dos grupos O—H ligados ao hidrogênio, ocorrendo, provavelmente, devido ao estiramento do grupo O—H. A razão para a ocorrência dessa banda pode ser atribuída devido ao estiramento hexagonal dos adsorventes associados a presença de água na superfície (PAVIA et al.; 2015; SALA; 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A banda entre 2900 – 2907  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento de C—H de hidrocarbonetos e a influência dos grupos —CH<sub>2</sub> e —CH<sub>3</sub> (RAMOS, et al., 2009; HOPPEN, 2017). Os picos na região de 2100  $\text{cm}^{-1}$ , presentes no CAP16, NTC2 e NTC3 - O podem ser atribuído ao grupo alceno C=C, como também ao grupo dos alcinos C≡C. A região de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a vibração de CH<sub>2</sub> no plano com radical R—NH<sub>2</sub> das amins, em que estas bandas sugerem que o adsorvedor possui caráter mais polar (PAVIA et al.; 2015; SALA; 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A banda de 1165 – 1170  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de ligações simples de C—O, como as dos éteres, fenóis, ácidos e ésteres, como também ligações do tipo sp<sup>3</sup>, sugerindo superfície mais apolar e favorecendo a adsorção de compostos com menor polaridade, como a ATZ, SMZ e MCs. Já as bandas observadas em 1088 – 1085  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao

estiramento vibracional de grupos C-O-H (PAVIA et al.; 2015; SALA; 2011; SILVERSTEIN; BASSLER; TERENCE, 2007).

Figura 54 – Espectros de FTIR-ATR para os CAPs, NMs e CAGs de maior eficiência na remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs nos Experimentos B1, B3 e D1



Fonte: Autor (2020)

As informações apresentadas nos espectros de FTIR-ATR podem ser relacionadas com a polaridade dos compostos de interesse, ou seja, com os valores de  $K_{ow}$ , em que quanto maior o valor do coeficiente de partição octanol-água, maior será a polaridade do contaminante. Os valores de  $K_{ow}$ , em ordem crescente para os contaminantes de interesse são  $2,16 < 2,18 < 2,61 < 3,67 < 3,90$  para MCs, SMZ, ATZ, EE2 e E2, respectivamente.

Dentre as bandas destacadas nos espectros de FTIR-ATR, as de  $1650$  e  $1165 - 1170 \text{ cm}^{-1}$  podem indicar a interação que ocorreu entre os materiais adsortivos e os contaminantes de interesse. Em relação aos CAPs, o 8<sup>(\*)</sup> e o 16 apresentam características menos apolares quando comparados ao CAP5, uma vez que apresentam a banda de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (com radical R—NH<sub>2</sub> das aminas) com intensidades mais elevadas. Sendo assim, pode-se inferir que esta característica influenciou na maior capacidade de adsorção dos compostos E2 e o EE2, que são moléculas com maior polaridade, ou seja, com maiores valores de  $K_{ow}$ , quando comparadas aos demais contaminantes de interesse.

De forma similar, o CAP5 é mais apolar quando comparado aos CAPs 8<sup>(\*)</sup> e 16, uma vez que apresentam a faixa de  $1165 - 1170 \text{ cm}^{-1}$  (ligações do tipo  $sp^3$ ) com intensidade mais elevada. Dessa forma, pode-se inferir que esta característica influenciou na maior capacidade de adsorção dos compostos ATZ, SMZ e MCs, que são moléculas com polaridades mais baixas, apresentando menores valores de  $K_{ow}$ , quando comparadas aos hormônios.

A mesma interação de polaridade pode ter ocorrido para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, uma vez que nos espectros de FTIR-ATR destacam-se novamente a banda de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (com radical R—NH<sub>2</sub> das aminas) e a faixa de  $1165 - 1170 \text{ cm}^{-1}$  (ligações do tipo  $sp^3$ ), com intensidade maior para o CAG5. Apesar do Experimento B3 resultar em concentrações residuais inferiores aos LQs para todos os contaminantes de interesse, empregando-se estes CAGs, pode-se inferir que esta correlação de polaridade entre ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs e os CAG 5 e 7<sup>(\*)</sup> ocorreu, devido às divergências do material que foram observadas pelas diferenças nas intensidades das bandas do infravermelho.

Para o NTC2 e NTC3-O foram observadas bandas similares às destacadas nos espectros de FTIR-ATR para os CAPs e CAGs, como também, maiores porcentagens de remoção dos contaminantes de interesse empregando-se estes NMs. Já o NTC1 apresentou elevados valores de remoção para ATZ e SMZ, porém em seu espectro não foi possível identificar nenhum grupo funcional em sua superfície. Devido à estas discrepâncias, não foi possível obter as mesmas correlações de polaridade entre os contaminantes de interesse e os nanomateriais selecionados, como observado para os CAPs e CAGs.

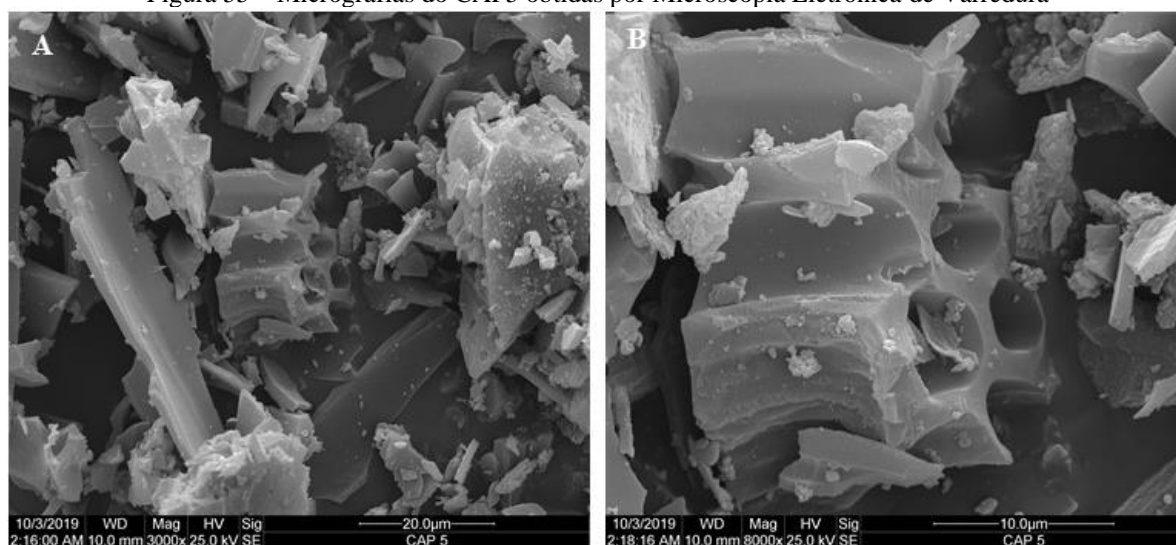
#### 5.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura – MEV, assim com o FTIR-ATR, foi utilizada para complementar a caracterização dos materiais adsorventes utilizados na remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs. Para tanto, foram utilizadas aproximações de 3000 e 8000 vezes para os CAPs 5 e 16, para o CAG 5 e para o NTC2. Não foram realizadas análises de MEV para os carvões importados, uma vez que esta técnica é destrutiva e o custo desses materiais é elevado. O NTC1 e o NTC3-O foram selecionados no Experimento D1, realizado em março de 2020, e devido à pandemia do Covid-19, não foi possível realizar a análise desses materiais no LMEN. Nas Figuras 55, 56, 57 e 58 são apresentados os MEVs do CAP5, CAP16, NTC2 e CAG5, respectivamente.

As análises de MEV foram realizadas em caráter exploratório a fim de identificar as características de superfície dos materiais adsorventes. Comparando-se os CAPs 5 e 16 (Figuras 55 e 56), pode-se verificar a presença de cristais irregulares em forma de fibras, conforme esperado, uma vez que esses são de origem vegetal. Essa característica destaca-se ainda mais para o CAP5, proveniente de madeira, que possui tecido mais fibroso (LIMA et al., 2014).

O CAP16 apresenta maior rugosidade e pequenos sulcos não uniformes e não homogêneos quando comparado ao CAP5. Estas características do carvão produzido a partir de babaçu também foram observadas por Hoppen (2017) e conferem ao material maior área superficial contribuindo para a adsorção. Entretanto, o CAP16 apresentou maiores porcentagens de remoção apenas para os hormônios, enquanto o CAP5 apresentou melhor desempenho para os agrotóxicos e as MCs.

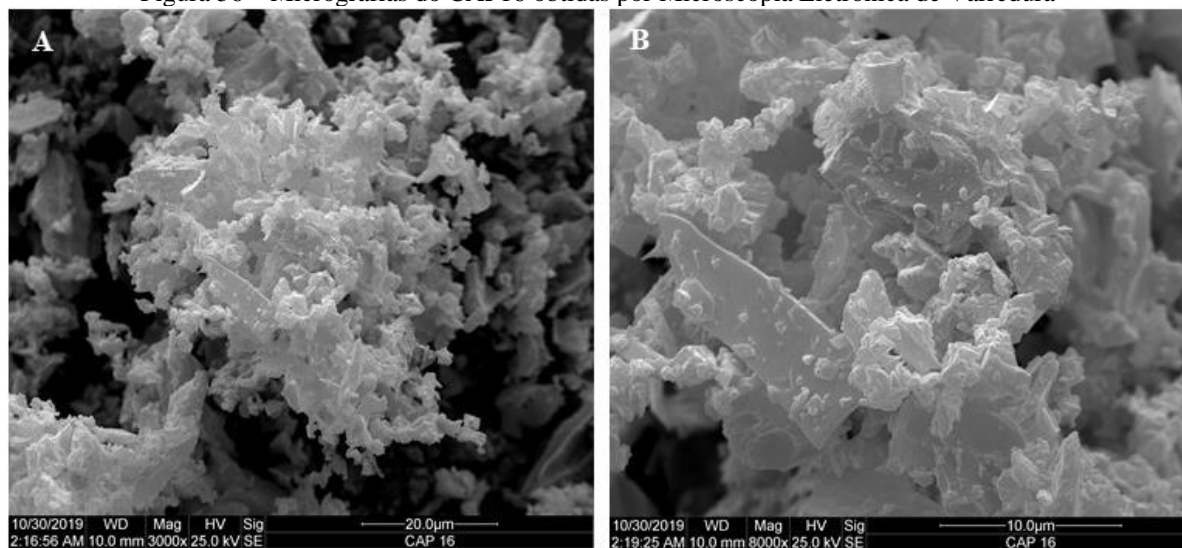
Figura 55 – Micrografias do CAP5 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura



A= Aproximação de 3000x; B= Aproximação de 8000x

Fonte: Autor (2020)

Figura 56 – Micrografias do CAP16 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura

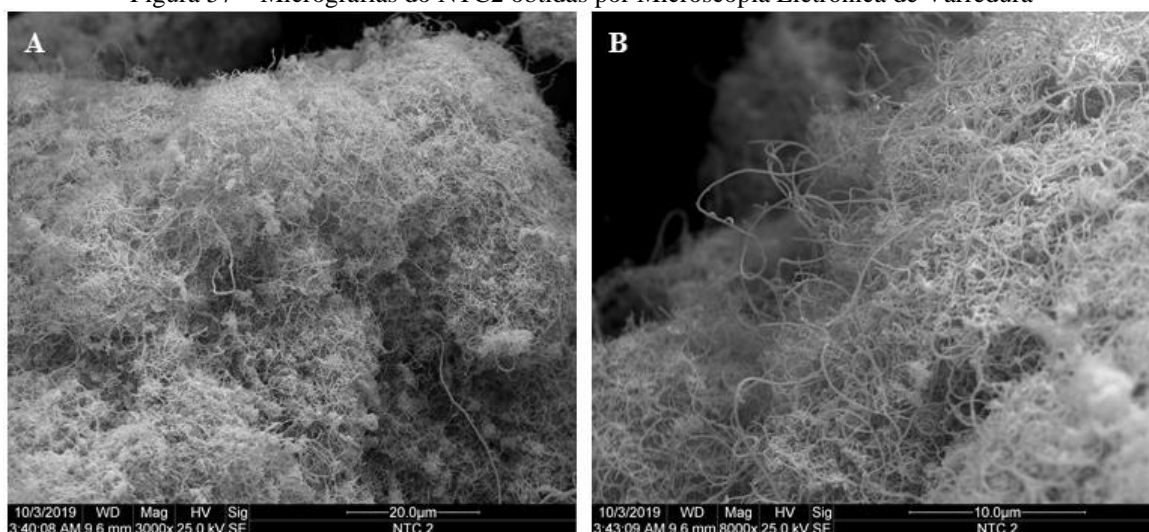


A= Aproximação de 3000x; B= Aproximação de 8000x

Fonte: Autor (2020)

Na Figura 57 pode-se observar as micrografias do NTC2, na qual evidencia-se maior área superficial quando comparado aos CAPs e CAGs, indicando maior capacidade adsortiva. Entretanto, nos experimentos de adsorção, o NTC2 apresentou porcentagens de remoção inferiores aos CAPs e CAGs. Além disso, é possível observar o enovelamento na superfície deste material, indicando o aumento da superfície de contato, porém deve ser considerado que para moléculas com estruturas mais complexas deve ser considerada a capacidade de ligações com os sítios adsortivos.

Figura 57 – Micrografias do NTC2 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura

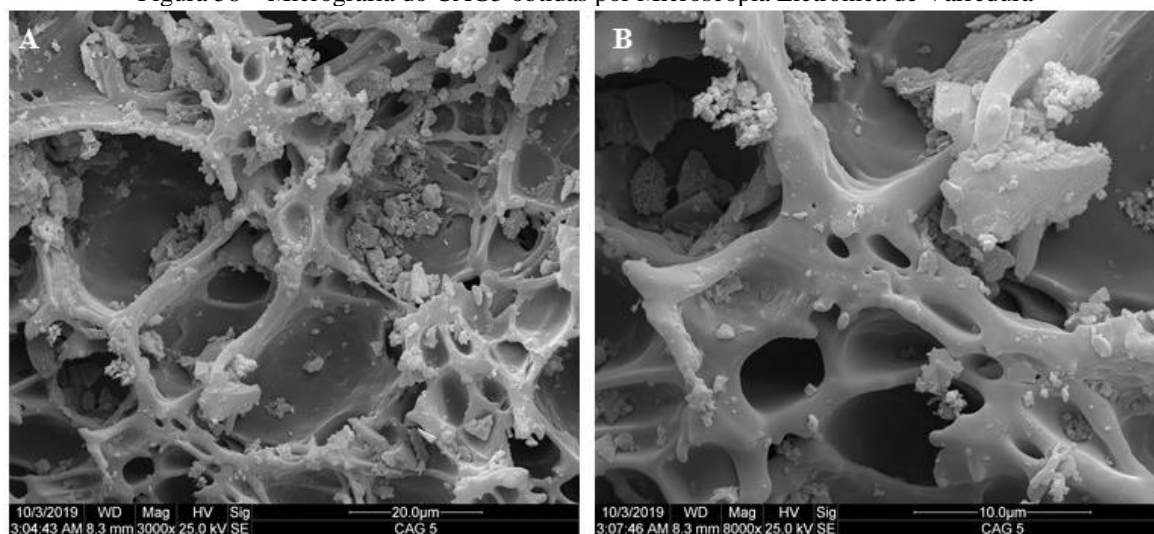


A= Aproximação de 3000x; B= Aproximação de 8000x

Fonte: Autor (2020)

Na Figura 58 é possível notar a presença de poros com formatos cilíndricos e de fendas na superfície do carvão, destacando-se a heterogeneidade dos poros, como também observado por Tonucci (2014). A variedade de tamanho dos poros para este carvão também pode ser observada, indicando a capacidade do CAG5 em adsorver moléculas maiores como as MCs, como também as moléculas menores como os hormônios e agrotóxicos, corroborando com os resultados obtidos no Experimento B3, em que o CAG foi eficiente na remoção de todos os compostos de interesse.

Figura 58 – Micrografia do CAG5 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura



A= Aproximação de 3000x; B= Aproximação de 8000x  
Fonte: Autor (2020)

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

Nos Experimentos C1, C2 e C3 foi utilizada a água de estudo AE-4-PC, composta por água bruta do Rio Tibagi, fortificada com os contaminantes de interesse na forma de PC. A AE- 4-PC apresentou concentrações iniciais de 46,7; 41,4; 44,4 e 12,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

#### 5.3.1 Avaliação da presença dos contaminantes de interesse na água do Rio Tibagi

A Tabela 33 apresenta os resultados de avaliação da qualidade da água do Rio Tibagi em relação à presença dos contaminantes de interesse nas três coletas realizadas.

Tabela 33 – Concentração dos contaminantes de interesse nas coletas realizadas para avaliação da qualidade da água do rio Tibagi

Compostos	Concentração (ng L <sup>-1</sup> )			VMP BRASIL (2017) (µg L <sup>-1</sup> )
	Coleta I	Coleta II	Coleta III	
ATZ	32,7	4,8	82,1	2,0
SMZ	2,6	ND	4,9	2,0
E2	14,3	ND	ND	-
EE2	ND	ND	ND	-
MCs	41,1	59,6	78,3	1,0

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

Em relação aos agrotóxicos, pôde-se observar para as três coletas, que as concentrações residuais de ATZ foram superiores as de SMZ, com porcentagens de 92, 100 e 94%, para as coletas I, II e III, respectivamente. Estes resultados foram similares aos obtidos por Vieira et al, (2017), que avaliaram a presença desses agrotóxicos em mananciais de abastecimentos no Paraná, nos meses de agosto e novembro de 2015.

Além disso, estes dados estão de acordo com o Plano de Vigilância e Atenção à Saúde de Populações Expostas aos Agrotóxicos do Estado do Paraná, em que a ATZ foi o 3º ingrediente ativo mais consumido no estado do Paraná, em 2018 (PARANA, 2018). Já o boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil, publicado em 2017, indica que o Paraná utiliza 2689,52 e 50,21 toneladas de ATZ e SMZ, respectivamente, corroborando com o fato de ocorrer maiores concentrações de ATZ no rio Tibagi (PARANA, 2017).

Na coleta III, ambos pesticidas apresentaram maiores valores residuais na água do Rio Tibagi, de acordo com o comportamento esperado, visto que, os meses de novembro e dezembro correspondem aos períodos chuvosos e de plantio de milho, principal cultura responsável pelo emprego de ATZ e SMZ (PARANÁ, 2013). Os trabalhos de Melo (2017) e Jurkevicz (2017), identificaram a presença desses agrotóxicos na água do Rio Tibagi com maiores concentrações no mês de dezembro, apresentando concentrações de 177,4 e 2,2 ng L<sup>-1</sup> para ATZ e SMZ, respectivamente.

Quanto aos hormônios, na Tabela 33 pode-se observar que o E2 foi quantificado apenas na Coleta I, com concentração de 14,3 ng L<sup>-1</sup>. Já o EE2 não foi detectado em nenhuma coleta realizada no manancial do rio Tibagi. Estes resultados foram contrários aos valores obtidos por Montagner (2011), que identificou a presença de E2 e EE2, em águas superficiais de rios em Campinas, e observou concentrações de até 2,8 e 5,8 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente, no rio Capivari. Já Lima et al (2017) fizeram uma compilação de resultados destes hormônios em

mananciais brasileiros e verificaram para E2 e EE2 concentrações máximas de 6,8 e 4,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente

As discrepâncias de concentrações destes hormônios em água de manancial de abastecimento estão relacionadas, principalmente, as condições socioeconômicas da população, do consumo de medicamentos contraceptivos e de reposição hormonal, em que constam estes compostos ativos e da localização do ponto de coleta, devido ao lançamento de efluentes de ETEs.

Já as MCs foram quantificadas nas três coletas realizadas, apresentando concentrações de 41,1, 59,6 e 78,3  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente. A maior concentração foi observada na Coleta III (mês de novembro), em que ocorreram maiores temperaturas e radiação solar, condições favoráveis para a proliferação de cianobactérias produtoras destas toxinas, acarretando no aumento de MCs extracelulares no Rio Tibagi.

De acordo com o monitoramento de MCs realizado em mananciais do estado do Paraná em 2017, em todos os pontos avaliados foram observadas concentrações de MCs inferiores a 0,20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com exceção do Reservatório de Iraí, localizado na região metropolitana de Curitiba, que apresentou concentrações de 3,61  $\mu\text{g L}^{-1}$  (PARANA, 2017). Dessa forma, os valores obtidos nas três coletas são menores que os observados na literatura, indicando menor proliferação de cianobactérias produtoras de MCs.

Apesar das concentrações de ATZ, SMZ e MCs 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 E2 e EE2 ainda não serem regulamentados por órgãos ambientais, tanto nos corpos hídricos, como na águas de abastecimento, fica evidente a importância do controle e monitoramento destes compostos, bem como, a realização de investigações técnico-científicas visando a remoção destes compostos em águas de abastecimento devido, principalmente, às características intrínsecas 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**

A determinação das condições de coagulação foi realizada utilizando-se a água bruta do Rio Tibagi, por meio dos diagramas de coagulação. Estes 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  $\text{cm min}^{-1}$  (tempos de sedimentação de 7 e 3,5 minutos, respectivamente), após a realização de ensaios em

equipamento Jarteste (marca Nova Ética), simulando as etapas de Coagulação, Floculação e Sedimentação – CFS.

Para a água bruta do Rio Tibagi com turbidez inicial de 17,59 uT e cor aparente de 63 uH, são apresentados nas Figuras 59 e 60 os diagramas de coagulação para os parâmetros turbidez e cor aparente residuais do sobrenadante, respectivamente, para velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm min}^{-1}$ , com destaque à região de maior eficiência com valores residuais inferiores a 2,67 uT e 9 uH para turbidez e cor aparente, respectivamente.

Figura 59 – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para  $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$

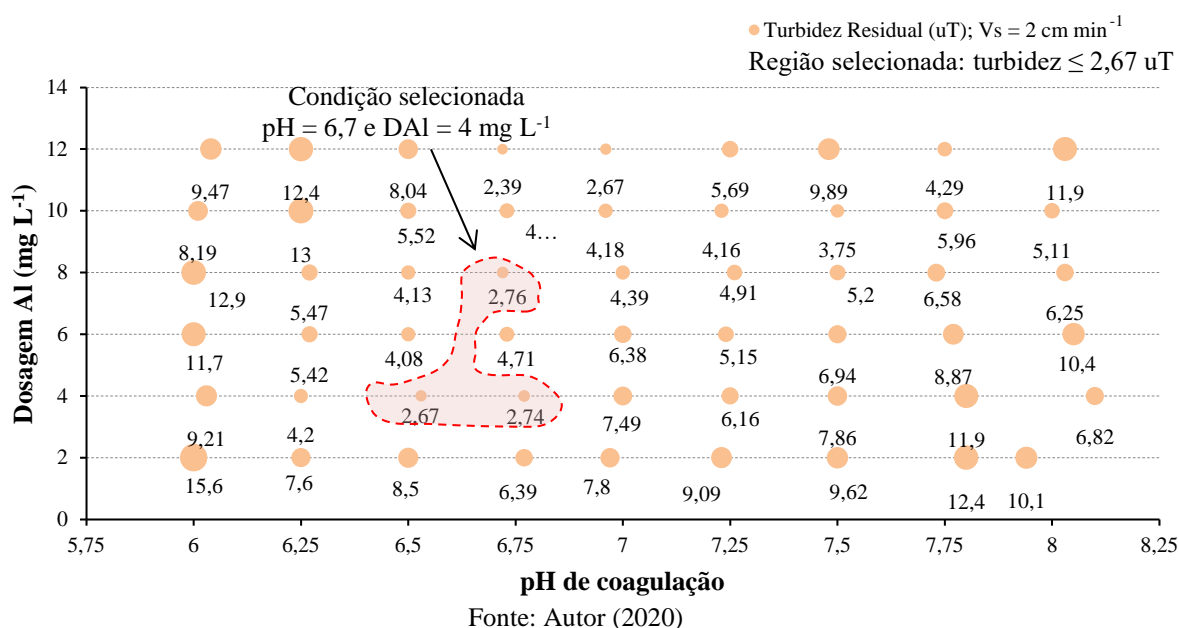
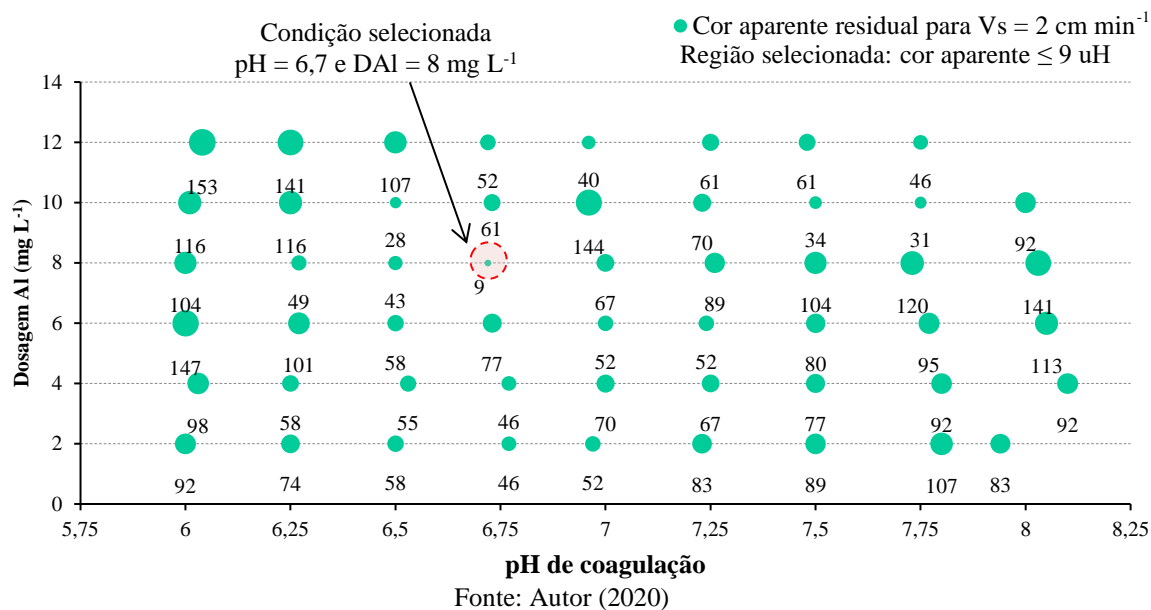


Figura 60 – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação par  $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$

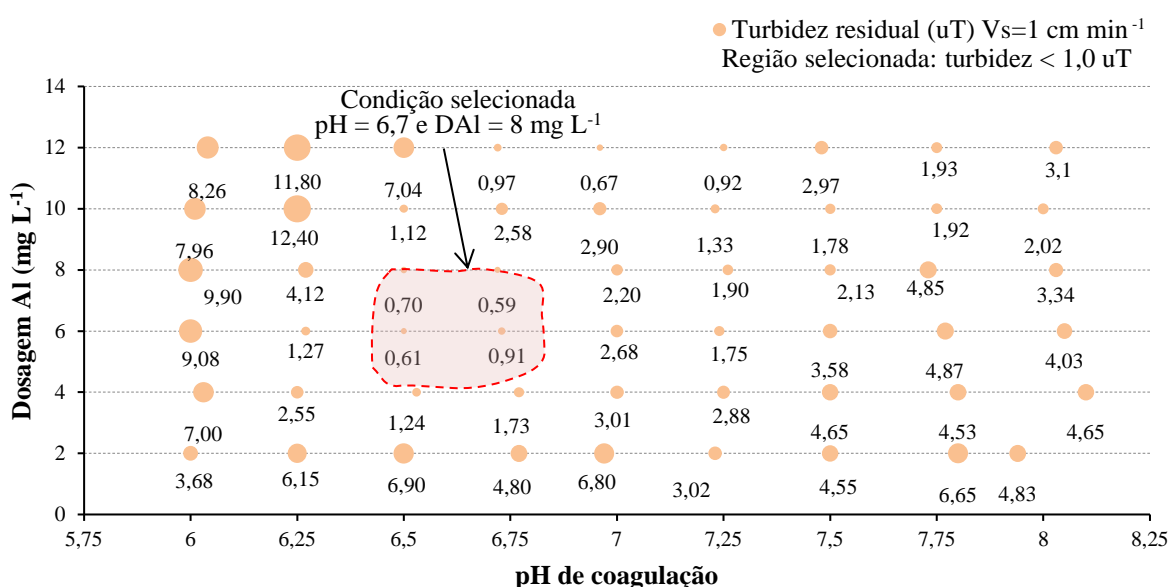


A partir dos resultados de turbidez residual, pôde-se verificar que a região em que se obteve os menores valores está compreendida entre o pH de 6,5 a 6,75, com dosagem de Alumínio –  $D_{Al}$  de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . Dentre estes, o ponto com menor valor de turbidez correspondeu ao pH de 6,53, no qual se obteve turbidez residual de 2,67 uT. Em relação à cor aparente, o pH de 6,7 e a dosagem de alumínio de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentaram o menor valor residual (9 uH), quando comparado aos demais pontos, em que os valores foram superiores a 30 uH.

Já nas Figuras 61 e 62 são apresentados os diagramas de coagulação em relação aos valores residuais de turbidez e de cor aparente para velocidade de sedimentação de  $1 \text{ cm min}^{-1}$ , com destaque às regiões de maior eficiência, com valores residuais inferiores a  $1,0 \text{ uT}$  e  $1,0 \text{ uH}$  para turbidez e cor aparente, respectivamente.

Na Figura 61, pode-se verificar que dosagens de alumínio de 6 e  $8 \text{ mg L}^{-1}$  e pH entre 6,5 e 6,75, apresentaram valores de turbidez inferiores a  $1 \text{ uT}$ . Dentre estes, foi selecionado o ponto com pH de 6,7 e  $D_{Al}$  de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , no qual o residual de turbidez foi de  $0,59 \text{ uT}$ , menor valor obtido dentre todos. Na Figura 62 são apresentados os resultados de cor aparente do sobrenadante, em que os menores valores foram obtidos para as mesmas faixas de pH (6,5 e 6,75) e  $D_{Al}$  ( $8$  e  $12 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Figura 61 – Turbidez residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para  $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$

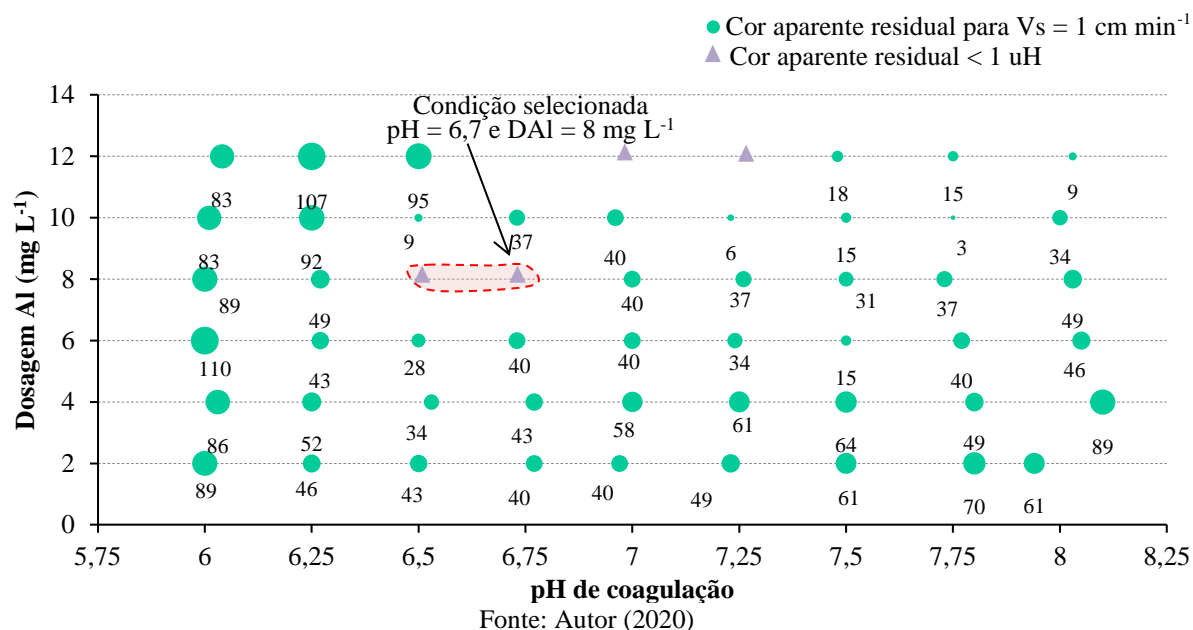


Fonte: Autor (2020)

Para a  $D_{Al}$  de  $12 \text{ mg L}^{-1}$  e pHs de 6,75 e 7,25, os valores residuais de turbidez também foram menores que  $1 \text{ uT}$ , porém, não se justifica o emprego de dosagens maiores de coagulante

para obtenção de resultados similares, uma vez que a concentração residual de alumínio na água de abastecimento público não deve ultrapassar  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , segundo o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Figura 62 – Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação par  $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$



É importante monitorar este parâmetro, uma vez que o alumínio é um composto neurotóxico associado a encefalopatias graves. Estão sendo realizadas pesquisas associando à ingestão de alumínio à incidência do mal de Alzheimer, doença cerebral degenerativa (FREITAS, BRILHANTE & ALMEIDA, 2001). Logo a ingestão de água contendo concentração superior à estabelecida na legislação pode acarretar prejuízos à saúde.

Melo (2017) realizou experimento de tratamento por ciclo completo com associação de CAP e CAG para remoção de ATZ e SMZ da água do rio Tibagi, utilizando o PAC como coagulante e obteve como condição ótima  $D_{Al}$  de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  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 podem variar, acarretando em resultados de condições ótimas de coagulação divergentes.

Sendo assim, para os experimentos de tratabilidade subsequentes, a condição de coagulação selecionada foi:  $D_{Al} = 8 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 6,7.

### 5.3.3 Experimento C1 – Avaliação da remoção dos contaminantes de interesse pela técnica de ciclo completo

Para simulação do tratamento por Ciclo Completo – CC, primeiramente foi confirmada a condição de coagulação determinada no Item 5.3.2, empregando-se as etapas de CFS, visando verificar se os contaminantes de interesse poderiam causar interferência na condição selecionada ( $D_{AI}$  de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de coagulação de 6,7). Com os resultados obtidos, foi possível constatar que a adição dos contaminantes na forma de PC, utilizando a AE-4-PC, não interferiu nas condições de coagulação determinadas previamente.

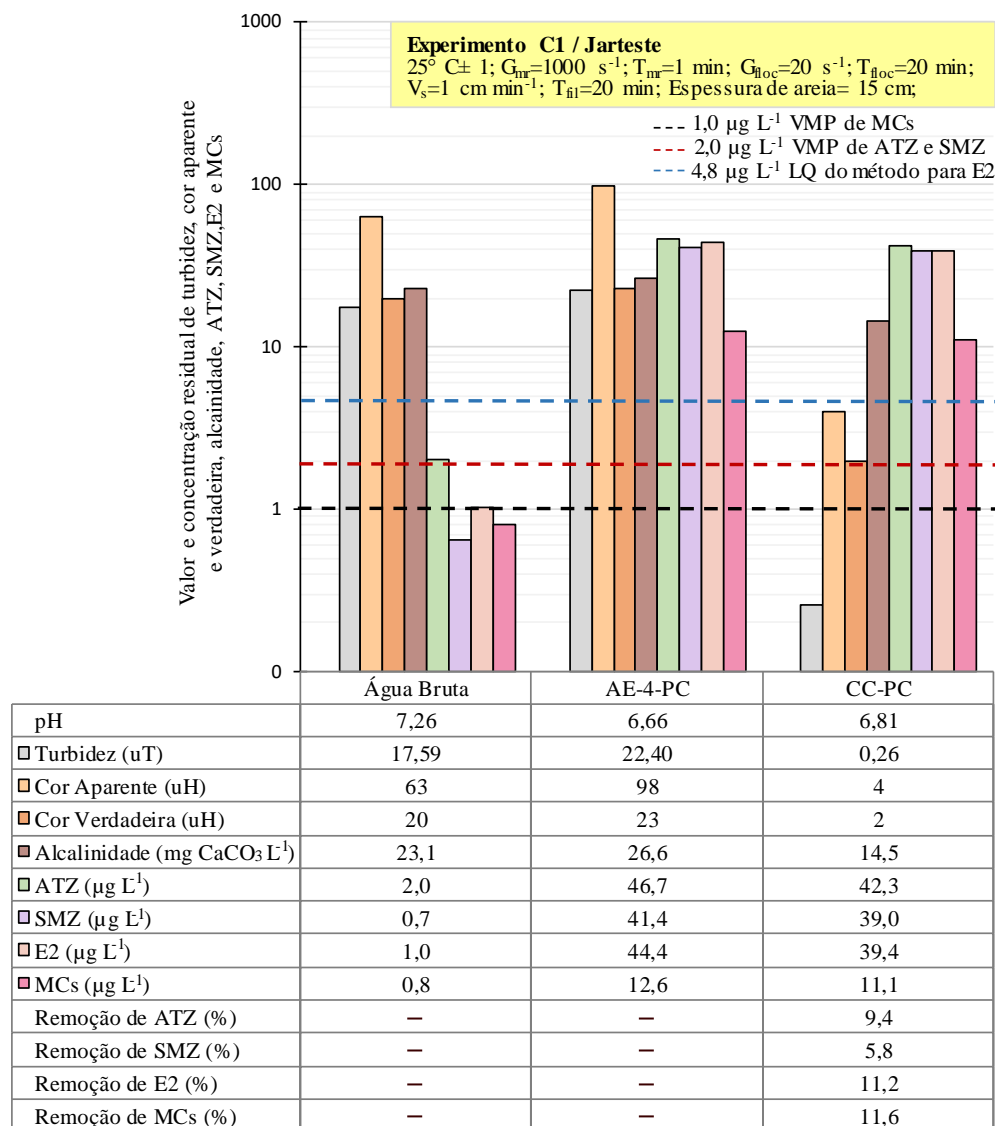
Dessa forma, em seguida, foi realizado o experimento de ciclo completo, empregando - se as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, utilizando a água de estudo AE- 4-PC (Tabela 21), fortificada com os contaminantes de interesse, na forma de produto comercial – CC-PC. Os resultados deste experimento são apresentados na Figura 63.

Para a turbidez, observou-se valores residuais de 0,26 uT para CC-PC, correspondendo a porcentagem de remoção de 98,8%. Para cor aparente, os valores residuais também foram significativamente reduzidos com emprego do tratamento por ciclo completo, com valor residual de 4 uH e remoção de 96,0% para as condições CC-PC. Em relação à cor verdadeira, o valor residual foi de 2 uH para a condição CC-PC, correspondendo à remoção de 91,3% desse parâmetro.

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), determina que efluentes do tratamento de ciclo completo com filtração rápida apresentem Valor Máximo Permitido – VMP de turbidez (em 95% das amostras analisadas) e de cor aparente de 0,5 uT e 15 uH, respectivamente. Logo, para remoção de sólidos suspensos e dissolvidos da água de estudo AE-4-PC, pode-se observar que o tratamento por ciclo completo foi eficiente, apresentando elevada eficiência. Além disso, a legislação vigente recomenda que os valores de pH para águas potáveis sejam mantidos entre 6,5 e 9,0, limites estes atendidos no tratamento empregado.

As concentrações residuais dos agrotóxicos foram de 42,3 e 39,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , correspondendo a remoções de 9,4 e 5,8%, para ATZ e SMZ, respectivamente. Com estes resultados, pode-se observar que, apesar dos agrotóxicos apresentarem diferenças de concentração inicial na AE- 4-PC ( $\text{ATZ} = 46,7 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{SMZ} = 41,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ), a ATZ é mais facilmente removida que a SMZ, evidenciando o mesmo comportamento observado no Experimento B1.

Figura 63 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água bruta do rio Tibagi, da água de estudo AE-4-PC e filtrado do Experimento C1 pela técnica de ciclo completo



CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; ND = Parâmetro não utilizado; <LQ = menor que o limite de quantificação

Fonte: Autor (2020)

Esses resultados apresentaram baixas porcentagens de remoção dos agrotóxicos e concentrações residuais superiores ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ e SMZ, não atendendo aos requisitos estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Sendo assim, estes resultados indicam que o tratamento por ciclo completo é insuficiente para remover agrotóxicos dissolvidos em água, sendo necessário adotar técnicas complementares que sejam eficientes na remoção destes compostos.

Westerhoff et al. (2005) avaliaram a remoção de ATZ (concentração inicial =  $47 \text{ ng L}^{-1}$ ) por tratamento de ciclo completo, utilizando sulfato de alumínio como coagulante, em  $\text{pH} = 6,8$  e observaram que essa técnica não foi capaz de remover este pesticida e atender

aos VMPs determinados pela OMS. Os resultados de Jiang e Adams (2006) também indicaram que as técnicas convencionais de tratamento de água são ineficientes para a remoção de ATZ e SMZ, uma vez que, após a simulação do tratamento por ciclo completo, utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes, os autores obtiveram 0% de remoção para ambos agrotóxicos.

Melo (2017) avaliou a remoção de pesticidas em águas de estudo, preparadas com água do rio Tibagi e fortificadas com ATZ e SMZ na forma de PD (concentrações iniciais de ATZ =  $55,83 \mu\text{g L}^{-1}$  e concentração inicial de SMZ =  $60,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Após simular o tratamento por ciclo completo em jarreste, a autora verificou concentrações residuais de 47,8 e  $54,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de ATZ e SMZ, com remoções de 14,3 e 10,8%, respectivamente. De forma similar, a ATZ foi mais facilmente removida que a SMZ e apesar das porcentagens de remoção serem superiores as observadas neste trabalho, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) também não foi atendido, em relação ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para ambos agrotóxicos. sendo necessárias outras técnicas para remoção de agrotóxicos em águas.

Para o hormônio E2 foram observados resultados similares aos dos pesticidas, uma vez que, após o tratamento por ciclo completo com filtração em areia, a concentração inicial de  $44,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de E2 foi reduzida para  $39,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoção de 11,2% (Figura 63). Para fármacos e hormônios ainda não existe nenhuma legislação nacional ou internacional que determine o VMP destes compostos, em águas para abastecimento público. Entretanto, o E2 consta na lista de contaminantes desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), devido à sua ocorrência generalizada e seu potencial estrogênico (ROUTLEDGE et al., 1998). Dessa forma, é importante investigar técnicas de tratamento capazes de remover hormônios presentes em mananciais de abastecimento.

Bodzek e Dudziak (2006) avaliaram a eficiência do tratamento de ciclo completo para remoção de E2, utilizando o cloreto de polialumínio como coagulante, com dosagem de  $5,4 \text{ mg L}^{-1}$  de Al, pH de 6,8 e concentração inicial de E2 de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Após as etapas de CFS, os autores observaram remoção de 16% para o E2, valor de porcentagem próximo ao obtido neste trabalho.

Westerhoff et al., (2016) avaliaram a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em água de rio, por tratamento de ciclo completo, utilizando sulfato de alumínio como coagulante e dosagem de alumínio de  $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de coagulação de 6,8, concentração inicial de E2 de  $100 \text{ ng L}^{-1}$ . Após as etapas de CFS foi observada remoção de apenas 2% de E2. Sendo assim, apesar de não existir um VMP para os hormônios, pode-se concluir que a capacidade dessa técnica de tratamento em remover E2 presentes em águas, é bastante reduzida.

Em relação as MCs, que apresentaram concentração inicial de  $12,6 \mu\text{g L}^{-1}$ , após o tratamento por ciclo completo, foi observado valor residual de  $11,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, com porcentagem de remoção de 11,6% (Figura 63). Com estes resultados, pode-se verificar que MCs extracelulares presentes em águas são pouco removidas pela técnica de ciclo completo, como também observado para os demais contaminantes de interesse, empregados nesse trabalho.

Guerra et al. (2015) realizou o tratamento por ciclo completo para água de estudo contendo  $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs e verificou, após a filtração em areia, concentrações residuais de  $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, apresentando remoções da ordem de 18%. Morais (2012) obteve resultados similares, apesar da baixa concentração de MCs na água de estudo ( $3,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Após filtração obteve valores residuais de  $2,43 \mu\text{g L}^{-1}$  com remoção de 25,7%, o que comprova que mesmo com baixas concentrações de MCs, o ciclo completo não é capaz de produzir água com qualidade compatível ao Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017.

Fukumoto et al. (2020) avaliaram a remoção de MCs (concentração inicial =  $18,95 \mu\text{g L}^{-1}$ ) pela técnica de ciclo completo, utilizando dosagem de alumínio de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de 6,7. Após a etapa de sedimentação, foram observadas concentrações residuais de  $18,34 \mu\text{g L}^{-1}$  com remoções de 3,2%, e após filtração, os residuais de MCs foram de  $17,24 \mu\text{g L}^{-1}$ , que corresponderam às remoções de 9,0%. Tais resultados observados ao final do tratamento por ciclo completo, evidenciaram a limitada eficiência dessa técnica para remoção de MCs em águas.

Lima et al. (2017) observaram que contaminantes de caráter hidrofóbico, ou seja, com elevados valores ( $>2,00$ ) de coeficiente de partição octanol-água –  $\log K_{ow}$ , apresentam menor mobilidade aquática, sendo assim, tais compostos tem a tendência de se adsorver em materiais particulados, principalmente, aqueles com elevados teores de matéria orgânica. Já compostos com caráter hidrofílico apresentam  $K_{ow}$  próximos a zero, e consequentemente, maior mobilidade aquática, menor tendência de sorção em material particulado. Sendo assim, estes compostos são removidos no processo de clarificação em ETAs, provavelmente, devido à sua adsorção pelos flocos formados na etapa de coagulação.

Os valores de  $\log K_{ow}$  de ATZ, SMZ, E2 e MC são 2,61, 2,18, 3,90 e 2,16 (PUBCHEM, 2019), respectivamente, indicando que as maiores porcentagem de remoção destes compostos pelo tratamento de ciclo completo deveriam ocorrer de acordo com a seguinte ordem decrescente:  $E2 > ATZ > SMZ > MC$ . Segundo os resultados obtidos, observou maior porcentagem de remoção para as MCs, seguida do E2, ATZ e SMZ. Sendo assim, provavelmente, ocorreu a remoção dos compostos de interesse pela adsorção da matéria

orgânica presente na água do rio Tibagi, como também pelos flocos formados na coagulação, visto que as MCs não apresentaram o comportamento esperado.

Entretanto, os resultados de remoção obtidos neste trabalho são consideravelmente baixos, e corroboram com os valores obtidos na literatura, enfatizando a necessidade de associar o tratamento por ciclo completo a técnicas complementares de tratamento, que sejam eficientes na remoção de compostos orgânicos, como pesticidas, hormônios e toxinas naturais dissolvidas em águas de mananciais para abastecimento público.

#### **5.3.4 Experimento C2 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAPs selecionados**

O Experimento C2 foi realizado com uso da AE-4-PC (mesma utilizada nos experimentos B2 e C1, Tabela 21), simulando o tratamento de água por ciclo completo associada à adsorção em CAP. Para tanto, foram utilizados o CAP5 (vegetal de madeira, nacional), selecionado no Experimento B1 para remoção de ATZ, SMZ e MCs, o CAP16 (vegetal de babaçu, nacional), selecionado no Experimento B1 para remoção de E2 e o CAP8<sup>(\*)</sup> (mineral, importado), utilizado para avaliar comparativamente seu desempenho em relação aos CAPs nacionais selecionados.

Para os agrotóxicos e as MCs, foram empregadas as condições selecionadas no Experimento B2, com dosagem de CAP5 e CAP8<sup>(\*)</sup> de 50 mg L<sup>-1</sup> dos adsorventes para tempo de contato de 30 minutos (suspensão aplicada 60 segundos após a coagulação) e de 40 mg L<sup>-1</sup> dos adsorventes para o tempo de contato de 60 minutos (simulando à aplicação dos CAPs na captação de água bruta). Já para o hormônio E2, as condições selecionadas foram de dosagens de 40 mg L<sup>-1</sup> para tempo de contato de 30 minutos e dosagem de 20 mg L<sup>-1</sup> para tempo de contato de 60 minutos.

Como os contaminantes de interesse foram adicionados à mesma água de estudo, a AE-4-PC, os resultados em relação a turbidez, cor aparente e verdadeira e alcalinidade variaram, principalmente, em relação ao CAP utilizado e ao tempo de contato empregado. Estes resultados são apresentados nas Figuras 64, 65 e 66.

No tratamento por ciclo completo associado à adsorção com CAP5, empregando-se as dosagens de 60 e 40 mg L<sup>-1</sup> e tempos de contato de 30 e 60 minutos, foram observadas remoções de turbidez superiores a 98%, com valores residuais de 0,32 e 0,42 uT, para cada condição respectivamente. Tais resultados foram inferiores ao VMP de 0,5 uT (filtração rápida), imposto pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), porém,

foram superiores ao observado no CC-PC, que resultou em turbidez de 0,26 uT, após filtração em areia.

Em relação à adsorção em CAP8<sup>(\*)</sup>, foram observados valores residuais de turbidez de 0,35 e 0,52 uT e remoções superiores a 97%, após o emprego da dosagem de 60 e 40 mg L<sup>-1</sup> do adsorvedor, para os tempos de 30 e 60 min, respectivamente, em que esta última condição não atendeu ao VMP estabelecido para turbidez, após a filtração rápida. O mesmo comportamento ocorreu para o emprego do CAP16, em que os residuais de turbidez foram de 0,41 e 0,65 uT, com remoções superiores a 97%, para as condições adsorptivas empregadas. Para estes CAPs, o tempo de contato de 60 minutos não atendeu ao VMP do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), uma vez que os valores residuais de turbidez foram superiores a 0,5 uT.

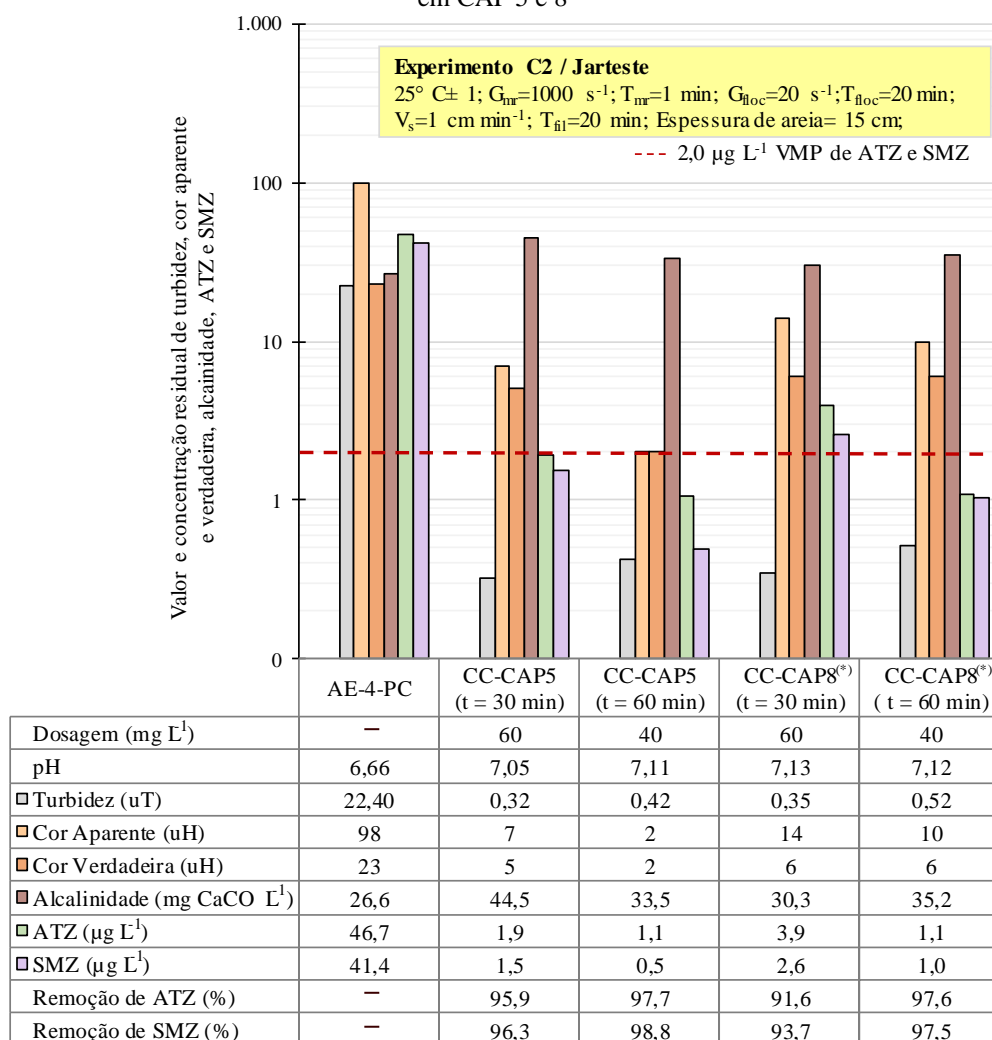
De forma geral, pode-se perceber que os CAPs utilizados acarretaram no aumento da turbidez, principalmente, para o tempo de 60 minutos, uma vez que, devido ao maior tempo em que as suspensões de carvão ficaram em contato com a AE-4-PC, proporcionou o aumento da dispersão das partículas menores dos CAPs, e conseqüentemente, promoveu o aumento da turbidez.

Em relação à cor aparente e verdadeira, após a adsorção utilizando os CAPs 5, 8<sup>(\*)</sup> e 16, observou-se, para as condições avaliadas, valores residuais inferiores a 15 uH, VMP determinado pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). Entretanto, de forma similar aos resultados obtidos para turbidez, após o emprego do CAP8<sup>(\*)</sup>, para a dosagem de 60 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 30 minutos, foi obtido valor residual de 14 uH, resultado muito próximo ao limite. De modo geral, o emprego do CAP8<sup>(\*)</sup> acarretou em maiores valores residuais de cor aparente e verdadeira, como também de turbidez.

Para a alcalinidade, verificou-se após o tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP5, CAP8<sup>(\*)</sup> e CAP16 (Figuras 64, 65 e 66), que ocorreu aumento desse parâmetro em comparação ao efluente obtido após a técnica de CC-PC sem adsorção (Experimento C1). Esse aumento pode ter ocorrido, provavelmente, devido à suspensão estoque de carvão, que foi preparada com tampão Sorensen (pH = 7), que tende a conferir maior resistência ao meio, em relação a variação de pH. Essa constatação é corroborada com os valores de pH, obtidos após a adsorção, que apresentaram aumento com a aplicação dos adsorventes em suspensão. Apesar disso, os valores de pH atendem a faixa estabelecida pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) entre 6,5 e 9, para todas as condições avaliadas.

Na Figura 64 são apresentados os valores residuais e porcentagens de remoção de ATZ e SMZ, utilizando CAP5 e CAP8<sup>(\*)</sup>, empregando-se as condições adsorptivas selecionadas no Experimento B2. Em relação a remoção dos agrotóxicos, observou-se, assim como no Experimento B1, que o CAP5 proporcionou menores concentrações residuais de ATZ e SMZ, quando comparado ao CAP8<sup>(\*)</sup>. De forma geral, com exceção do CAP8<sup>(\*)</sup>, com dosagem de 60 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 30 min, o VMP de 2,0 µg L<sup>-1</sup>, estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), foi atendido para as demais condições empregadas na remoção de ambos agrotóxicos.

Figura 64 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ e SMZ da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 e 8<sup>(\*)</sup>



CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; — = Parâmetro não utilizado

Utilizando o CAP5, pode-se observar que as concentrações residuais, após o tempo de contato de 60 minutos, são de 44,5 e 67,6% inferiores às observadas para o tempo de contato de 30 minutos, para ATZ e SMZ, respectivamente. Para o CAP8<sup>(\*)</sup>, as concentrações residuais

após o de tempo de contato de 60 minutos, são de 72,0 e 59,6% inferiores às observadas para o tempo de contato de 30 minutos, para ATZ e SMZ, respectivamente. Estes resultados indicam que a aplicação do carvão no ponto de coleta da água bruta acarreta em maiores remoções devido ao maior tempo de contato. Melo (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.

Guerra (2014) avaliou a capacidade do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP para remover o agrotóxico 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético), com concentração inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para tanto, utilizou CAP produzido a partir de casca de coco, utilizando dosagens de  $100 \text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 30 minutos. Como resultado, observou remoção de 71%, com concentrações residuais de  $29 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Melo (2017) realizou o tratamento de água bruta do rio Tibagi, fortificada com ATZ e SMZ, nas formas de PD, utilizando a técnica de ciclo completo associada à adsorção em CAP. Para tanto, foram empregadas condições similares a este trabalho, em que para os tempos de 30 e 60 minutos, foram empregadas dosagens de  $50 \text{mg L}^{-1}$  de CAP5. Como resultado, a autora observou resultados superiores ao VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para o tempo de 30 minutos, entretanto para o tempo de 60 minutos, foram observados residuais de  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , para ambos agrotóxicos.

Na Figura 65 são apresentados os valores residuais e porcentagens de remoção do hormônio E2, utilizando CAP16 e CAP8<sup>(\*)</sup>, empregando-se as condições adsorptivas selecionadas no Experimento B2. Para dosagem de  $40 \text{mg L}^{-1}$  do CAP16 e tempo de contato de 30 min, foi obtida concentração residual de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de E2, com remoção de 99,7%. Considerando as demais condições avaliadas para remoção do hormônio, não foram observados valores residuais, acarretando em remoção de 100% deste composto, mesmo após a concentração de 250x das amostras por SPE, conforme o Item 5.1.2.

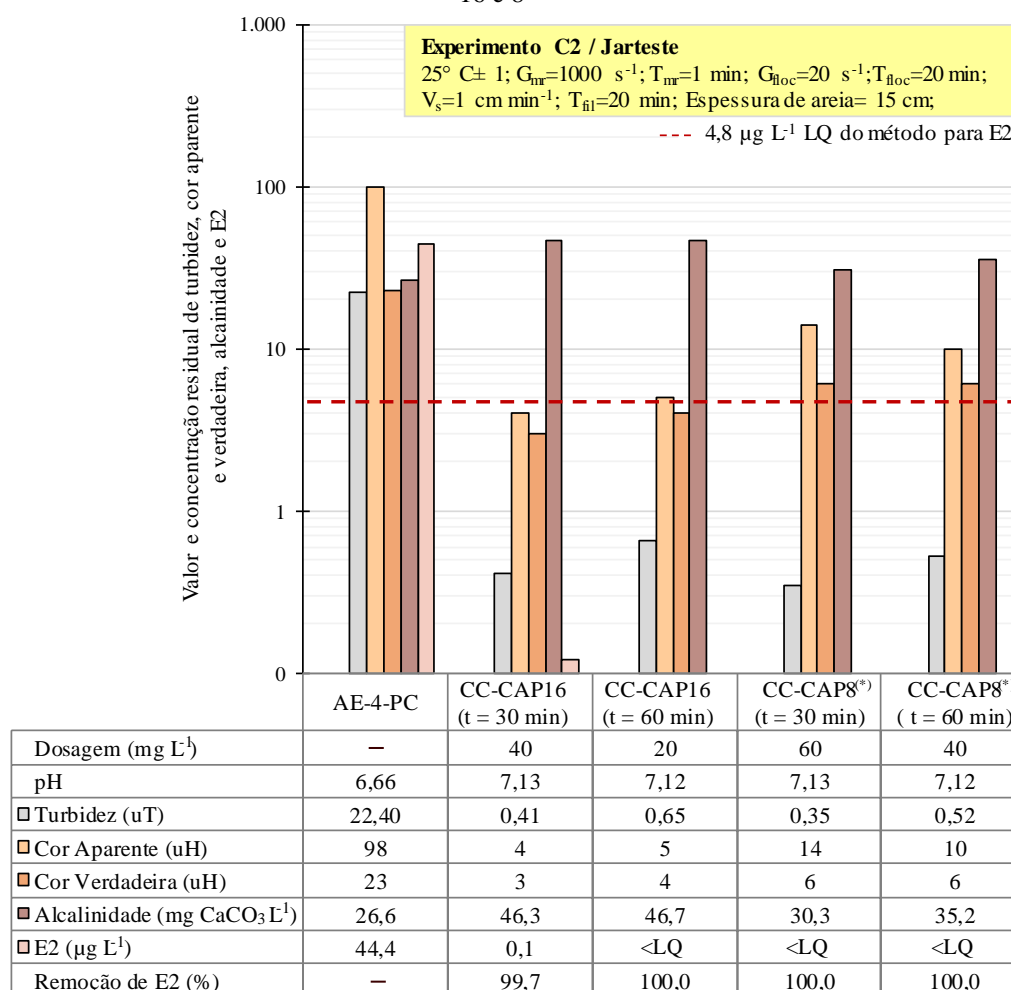
Este composto não está inserido em nenhuma legislação, nacional ou internacional, sendo assim, não há valores máximos permitidos em águas para abastecimento público, portanto, ele foi considerado 100% removido em amostras que apresentaram valores residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico de  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  ou de  $19,1 \text{ng L}^{-1}$ , após concentração de 250x da amostra.

Westerhoff et al. (2005) alcançaram elevadas eficiência de remoção (97%) de E2, empregando várias concentrações iniciais, com dosagem de CAP de  $5 \text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 4h. De acordo com os autores, os valores de eficiência de remoção foram independentes da concentração inicial do hormônio, sendo o tempo de contato a variável mais

importante. Entretanto, para condições reais de tratabilidade, o tempo de 4 horas é inviável, devido à quantidade de CAP a ser empregado.

Lima (2013) avaliou o tratamento de água bruta fortificada com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de E2, utilizando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, associadas à adsorção em CAP, empregando-se dosagens de 2,5; 5,0 e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 120 minutos. O autor observou que foram obtidas porcentagens de remoção de 15,5, 17,7 e 33,2% para as dosagens de CAP empregadas, evidenciando que maiores dosagens de adsorvedor, acarreta em menores residuais de E2 no efluente após o tratamento. Ambos os autores citados utilizaram tempo de contato superior ao empregado nesta pesquisa, e afirmam que o tempo de contato entre o CAP e a água de estudo é o fator determinante para o aumento da remoção de E2.

Figura 65 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e E2 da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 16 e 8 (\*)

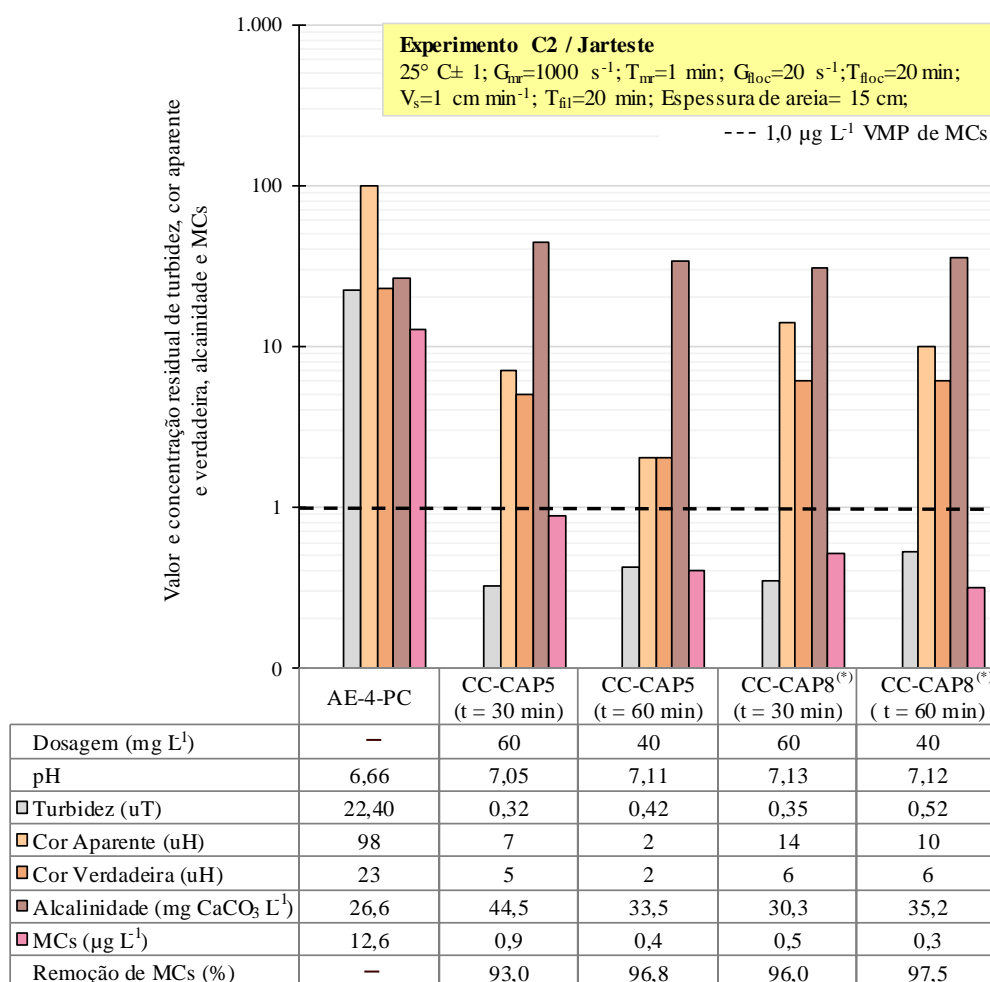


CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; — = Parâmetro não utilizado; <LQ – menor que o limite de quantificação

Fonte: Autor (2020)

Na Figura 66 são apresentados os valores residuais e porcentagens de remoção de MCs, utilizando CAP5 e CAP8<sup>(\*)</sup>, empregando-se as condições adsorptivas selecionadas no Experimento B2. De acordo com os resultados, pode-se observar, assim como no Experimento B1, que o CAP8<sup>(\*)</sup> proporcionou menores concentrações residuais de MCs, quando comparado ao CAP5. De forma geral, todas as condições avaliadas atenderam ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de MCs, estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Figura 66 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 e 8<sup>(\*)</sup>



CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; — = Parâmetro não utilizado

Fonte: Autor (2020)

Utilizando o CAP5 e CAP8<sup>(\*)</sup>, pode-se observar que as concentrações residuais, após o emprego de tempo de contato de 60 minutos, são 54,0 e 38,6% inferiores às observadas para o tempo de contato de 30 minutos, respectivamente para cada CAP. Tais resultados evidenciam

novamente que o emprego do carvão no ponto de coleta da água bruta acarreta em maiores remoções, devido ao maior tempo de contato, assim como observado por Melo (2017).

Ho et al. (2011) avaliaram a remoção de MCs utilizando adsorção em CAP, com dosagens de 5, 10, 25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, para amostras contendo 22 µg L<sup>-1</sup> de MCs e observaram elevadas remoções, com concentração residual inferior a 1,0 µg L<sup>-1</sup> de MCs, para dosagens iguais ou superiores a 50 mg L<sup>-1</sup> de CAP, com tempo de contato de 30 minutos, como observado neste trabalho.

Müller (2009) avaliou a eficiência da adsorção em CAP, proveniente de madeira aplicado 5 minutos antes da coagulação, para uma água de estudo contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de MCs e dosagens de 20 e 85 mg L<sup>-1</sup> de CAP, e obteve como resultado, valores residuais de 1,2 e 0,2 µg L<sup>-1</sup> de MCs, para as respectivas dosagens de CAP.

De modo geral, corroborando com dados da literatura, constatou-se pelos resultados experimentais, a necessidade de se empregar dosagens de 40 mg L<sup>-1</sup> ou superiores, a depender do ponto de aplicação, do tempo de contato e das características do CAP, para atender ao limite máximo de 1,0 µg L<sup>-1</sup> de MCs.

Logo, pode-se concluir que o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado, foi capaz de produzir efluente com VMPs abaixo dos valores estabelecidos no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), para ATZ, SMZ e MCs, como também para os demais parâmetros avaliados, demonstrando ser uma alternativa técnica eficiente para o tratamento de água contendo agrotóxicos, hormônios e toxinas naturais.

### **5.3.5 Experimento C3 – Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAGs selecionados**

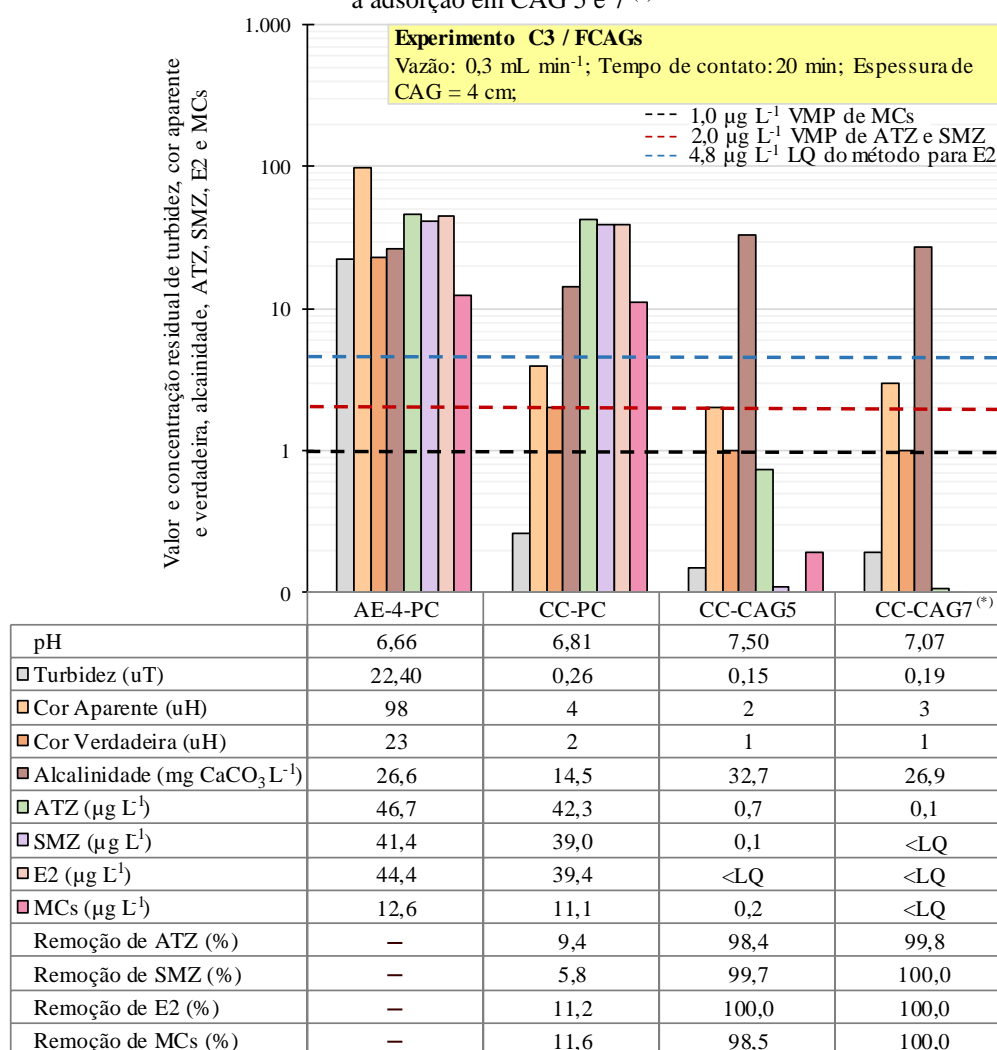
O Experimento C3 foi realizado com o efluente final do tratamento por ciclo completo, sendo assim, as amostras obtidas após a filtração em areia, com concentrações residuais de 42,3; 39,0; 39,4 e 11,1 µg L<sup>-1</sup> de ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, foram encaminhadas para o filtro dos CAGs – FCAGs, previamente selecionados no Experimento B3, em que foram empregados o CAG5 (vegetal de coco, nacional) e o CAG7<sup>(\*)</sup> (mineral, importado), por apresentarem os menores valores residuais após a filtração/adsorção para os contaminantes de interesse.

No tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG, os valores residuais de turbidez, cor aparente e verdadeira resultaram inferiores aos observados após o tratamento por ciclo completo (CC-PC) e após o ciclo completo associado à adsorção em CAPs (CC-CAP5,

CC-CAP8<sup>(\*)</sup> e CC-CAP16), como pode ser observado na Figura 67. Para turbidez foram obtidos valores residuais de 0,15 e 0,19 uT com remoções de 99,3 e 99,12%, para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, respectivamente. Em relação a cor aparente foram observados valores residuais de 2 e 3 uH com remoções de 98,0 e 96,9%, para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, respectivamente, atendendo aos VMPs de 0,5 uT para turbidez e 15 uH, para cor aparente.

Em relação à ATZ e SMZ, os valores residuais obtidos após o uso de CAG5 foram 0,7 e 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 98,4 e 99,7%, respectivamente. Já após a adsorção em CAP7<sup>(\*)</sup>, as concentrações residuais de ATZ e SMZ foram de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  e inferior ao LQ do método cromatográfico, com remoções de 99,8, e 100,0%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 67.

Figura 67 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em CAG 5 e 7<sup>(\*)</sup>



CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; – = Parâmetro não utilizado

Fonte: Autor (2020)

Coelho e Di Bernardo (2012) avaliaram o emprego de filtro lento de areia com camada intermediária de CAG de casca de coco, para remoção de ATZ e seus metabólitos, em concentrações variando de 57 a 101  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e obtiveram porcentagens de remoção de 91,7% até o 63º dia de operação e de 99,1% no 82º dia de operação. Os autores utilizaram CAG com o mesmo material de partida do adsorvedor nacional empregado neste trabalho.

Melo (2017) avaliou a eficiência do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAG para remoção de ATZ e SMZ, e observou concentrações residuais de 0,03 e 0,08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e remoções de 99,95% e 99,87%. respectivamente, atendendo ao VMP para estes agrotóxicos de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Para o E2, assim como observado no Experimento B3, as concentrações residuais foram inferiores ao limite de detecção de 9,6  $\text{ng L}^{-1}$ , para ambos os CAGs empregados. Em relação as MCs, os valores residuais obtidos após o uso de CAG5 e CAG7<sup>(\*)</sup> foram de 0,2 e <LQ de 3,62  $\text{ng L}^{-1}$  (para concentração de amostras de 500 vezes), correspondendo a remoções de 98,0 e 100%, respectivamente.

Lima (2014) realizou um estudo de remoção de fármacos e hormônios 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 E2 de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foram obtidas remoções de 100% para CAG mineral e 90,0% para CAG vegetal.

O estudo de Oliveira e Azevedo (2004), utilizando AE com concentrações de MCs de 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , avaliou a capacidade adsortiva para três CAGs: CAG1 de origem vegetal, predominantemente microporoso e tempo de contato de 0,15 min, o CAG2 e o CAG3 com predominância de mesoporos e de origem mineral e animal e tempo de contato de 0,15 e 0,29 min, respectivamente. Considerando a concentração residual de MCs, observou-se que o CAG3 apresentou melhor desempenho, removendo 97,8% das MCs, seguido pelo CAG2, com percentual de remoção de 80% e o CAG1, com remoção da ordem de 65%. Tais resultados demonstram a importância de se utilizar CAGs mesoporosos para a adsorção de MCs.

Guerra et al (2015) realizou o tratamento de águas contendo células de cianobactérias e MCs por ciclo completo associado à filtração/adsorção para os CAGs 1 e 2, com tempo de contato teórico de 45 segundos, utilizando efluente obtido após filtração em areia, com concentração de MCs de 18,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Como resultado, observou para o CAG1 e CAG2, valores residuais de MCs inferiores a 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , até 8 e 2 h de funcionamento dos filtros, respectivamente.

Os resultados obtidos neste Experimento condizem com a literatura, atendendo aos limites impostos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), e com remoções superiores a 98% para todos os compostos de interesse. Desta forma, pode-se considerar que a associação da adsorção em CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup> é eficiente na remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs, nas formas de PC, em águas de abastecimento, sendo indicado o emprego de CAG5 (vegetal, de babaçu), devido a facilidade de aquisição e menores custos, quando comparado à obtenção de carvões importados, como o CAG7<sup>(\*)</sup>.

## **5.4 FASE D – SELEÇÃO, TRATAMENTO E REATIVAÇÃO DE ELEMENTOS FILTRANTES CONSTITUÍDOS DE NMs E POLIETILENO**

### **5.4.1 Experimento D1 – Seleção dos elementos filtrantes**

Para seleção dos elementos filtrantes – EF (compostos pelos nanomateriais apresentados na Tabela 18 e polietileno) a serem empregados na remoção dos contaminantes de interesse nos ensaios de tratabilidade, foi utilizada a água de estudo AE-6-PC, como apresentado na Tabela 21.

Na Figura 68 estão apresentadas as concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs, após o tempo 24 horas de experimento, acompanhadas dos percentuais de remoção obtidos após amostragem contínua do volume total tratado de cada um dos EFs.

De forma geral, pode-se observar para os contaminantes de interesse que os EF- NTC1, EF- NTC2 e EF-NTC3-O apresentaram as maiores porcentagens de remoção. O EF-GRAF apresentou o menor desempenho de remoção dos contaminantes para todos os compostos, de forma similar ao observado no Experimento B1. Além disso, de acordo com as concentrações residuais obtidas, as maiores remoções ocorreram para os agrotóxicos, seguidos pelo hormônio e toxinas, na qual a ordem decrescente obtida foi ATZ > SMZ > E2 > MCs, como também observado no Experimento B1.

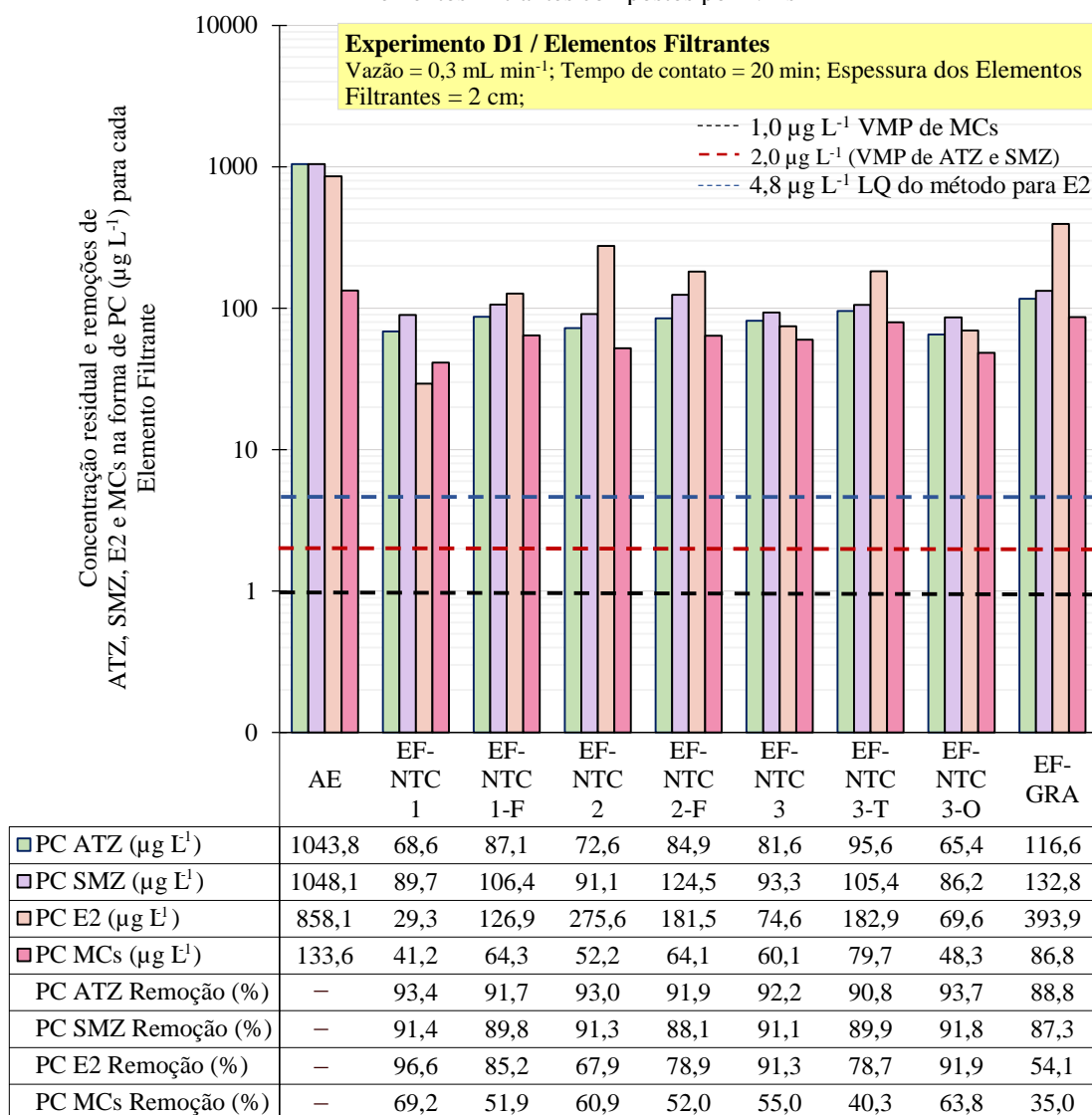
Apesar dos elementos filtrantes EF- NTC1, EF- NTC2 e EF-NTC3-O apresentarem menores valores residuais, nenhum deles atendeu ao VMP do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), de 2,0 µg L<sup>-1</sup> para ATZ e SMZ e de 1,0 µg L<sup>-1</sup> para as MCs. Em relação ao E2, os valores residuais foram superiores ao LQ do método cromatográfico de 4,8 µg L<sup>-1</sup>.

Para a ATZ pode-se observar valores de remoção superiores a 90% para todos os EFs, com exceção do EF-GRA com porcentagem de remoção de 88,8%. Dessa forma, em ordem

decrecente, os melhores resultados ocorreram para o EF-NTC3-O, com valor residual de  $65,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 93,7%, seguido pelo EF-NTC1, com concentração residual de  $68,6 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 93,4% e pelo EF-NTC2, com valor residual de  $72,6 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 93,0%.

Em relação a SMZ e considerando todos os EFs, pode-se observar valores de remoção inferiores aos obtidos para a ATZ, porém foi obtida a mesma ordem decrescente remoção. Sendo assim, os melhores resultados ocorreram para o EF-NTC3-O, com valor residual de  $86,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 91,8%, seguido pelo EF-NTC1, com concentração residual de  $89,7 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 91,4% e pelo EF-NTC2, com valor residual de  $91,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 91,3%.

Figura 68 – Concentração residual de ATZ, SMZ, E2 e MCs e percentual de remoção após adsorção em Elementos Filtrantes compostos por NMs



Fonte: Autor (2020)

Para o hormônio E2 podem ser verificados valores de remoção mais discrepantes quando comparados aos agrotóxicos, com porcentagens variando de 54,1% a 96,6%. Diferentemente da ATZ e SMZ, os melhores resultados para o E2 ocorreram para o EF-NTC1, com valor residual de  $29,3 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 96,6%, seguido pelo EF-NTC3-O, com concentração residual de  $69,6 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 91,9% e pelo EF-NTC3, com valor residual de  $74,6 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 91,3%.

Para as MCs podem ser verificados valores de remoção inferiores quando comparados aos agrotóxicos e ao hormônio, com porcentagens variando de 35,0% a 69,2%. De forma similar ao E2, os melhores resultados ocorreram para o EF-NTC1, com valor residual de  $41,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 69,2%, seguido pelo EF-NTC3-O, com concentração residual de  $48,3 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 63,8% e pelo EF-NTC2, com valor residual de  $52,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e remoção de 60,9%.

Comparando-se estes resultados com os obtidos no Experimento B1, de seleção de NMs em suspensão, pôde-se verificar melhor desempenho de remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs para os NMs fixados em leitos filtrantes do que em suspensão, como observado por Li et al. (2019), Khan et al. (2015), Tian et al. (2012) e Ren et al. (2011). Esta afirmação pode ser confirmada de acordo com os resultados obtidos neste experimento e no Experimento B1, para os contaminantes na forma de PC e extrato com MCs, em que foram empregados tempo de contato de 10 minutos e dosagem de NMs de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme apresentado abaixo:

- ATZ: no Experimento B1 a concentração inicial foi de  $41,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , com maior porcentagem de remoção de 89,5%, ao passo que neste experimento, a concentração inicial foi de  $1043,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , com porcentagem mínima de remoção de 88,8%.
- SMZ: no Experimento B1 a concentração inicial foi de  $40,9 \mu\text{g L}^{-1}$ , com maior porcentagem de remoção de 91,9%, enquanto neste experimento, a concentração inicial foi de  $1048,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , com porcentagem mínima de remoção de 87,3%.
- E2: no Experimento B1 a concentração inicial foi de  $46,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , com maior porcentagem de remoção de 82,8%, ao passo que neste experimento, a concentração inicial foi de  $858,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , com porcentagem mínima de remoção de 54,1%.
- MCs: no Experimento B1 a concentração inicial foi de  $22,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , com maior porcentagem de remoção de 56,9%, enquanto neste experimento, a concentração inicial foi de  $133,6 \mu\text{g L}^{-1}$ , com porcentagem mínima de remoção de 35,0%.

Outra discrepância observada foi que no Experimento B1, o NM de melhor desempenho foi o NTC2, sem nenhum processo de modificação química ou térmica. Já neste experimento, para a ATZ e a SMZ, o NM com maior capacidade de adsorção foi o NTC3-O, oxidado quimicamente. Sendo assim, este resultado indica que, provavelmente, a ligação entre o NTC3-O e os agrotóxicos foram mais fortes que a interação química da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos funcionais dos NTCs.

Para o E2 e as MCs prevaleceram os resultados observados no Experimento B1, em que NMs sem funcionalização apresentaram desempenho superior quando comparados aos modificados química e termicamente. (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006; JIANG et al., 2016; WANG; CHEN; CHEN, 2014).

Sendo assim, evidencia-se a necessidade de se realizar experimentos de seleção de adsorvedores para a remoção de contaminantes orgânicos como a ATZ, SMZ, E2 e MCs, uma vez que cada um destes apresentam características diferentes entre si, como também comportamentos singulares em relação aos processos adsortivos.

Além das interações químicas entre a água, os contaminantes de interesse e os NMs, no Experimento B1 pode também ter ocorrido a heterogeneidade da suspensão, uma vez que foi empregado o método mecânico de dispersão (CARVALHO, 2009; DA SILVA, 2013). E neste experimento foi utilizado o surfactante Triton-X100, temperatura de 130°C e pressão de 40 bar, fatores que, provavelmente, favoreceram a formação de uma dispersão com maior homogeneidade para a impregnação dos NMs no elemento filtrante de polietileno, resultando em melhor desempenho de adsorção destes materiais.

Dessa forma, para os experimentos subsequentes de pós tratamento de água, exaustão e de reativação dos NMs foram selecionados o EF-NTC3-O para a ATZ e a SMZ, e o EF-NTC1 para o E2 e as MCs.

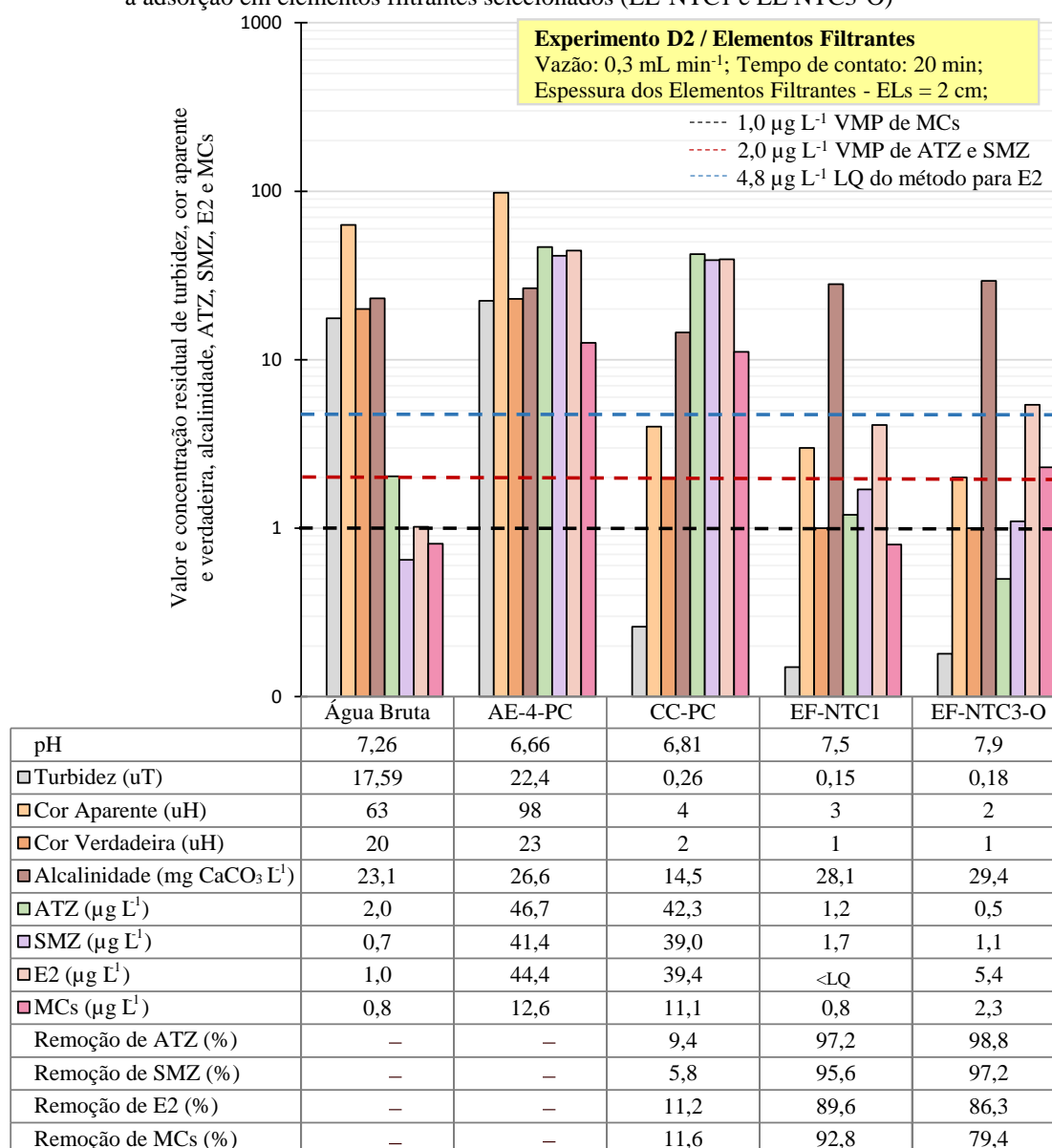
#### **5.4.2 Experimento D2 – Tratamento de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados**

O Experimento D2 foi realizado com o efluente final do tratamento por ciclo completo, sendo assim, após a filtração em areia, foram obtidas concentrações residuais de 42,3; 39,0; 39,4 e 11,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente. O efluente foi encaminhado para os filtros compostos pelos EFs, previamente selecionados no Experimento D1, em que foram empregados o EF- NTC1 (*few-wall*, diâmetro de poros de 3 a 9 nm e distribuição de comprimento de 100 a 200  $\mu\text{m}$ ) e o EF-NTC3-O (*multiwall* e diâmetro de poros de 20 a 40 nm),

por apresentarem os menores valores residuais após a filtração/adsorção para a ATZ e SMZ, e E2 e MCs, respectivamente.

No tratamento por ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes, os valores residuais de turbidez, cor aparente e verdadeira foram similares aos resultados obtidos para a adsorção em CAG (CC-CAG5 e CC-FCAG7<sup>(\*)</sup>), resultando em valores menores que os observados após o tratamento por ciclo completo (CC-PC) e após à adsorção em CAPs (CC - CAP5, CC-CAP8<sup>(\*)</sup> e CC-CAP16), conforme apresentado na Figura 69.

Figura 69 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-4-PC e dos filtrados do Experimento C2, de ciclo completo associado à adsorção em elementos filtrantes selecionados (EL-NTC1 e EL NTC3-O)



CC-PC = Ciclo completo com água de estudo com PC; EL-NTC1 = Elemento filtrante de NTC1; EL-NTC3- O= Elemento filtrante de NTC – = Parâmetro não utilizado

Fonte: Autor (2020)

Para turbidez foram obtidos valores residuais de 0,15 e 0,18 uT (remoções de 99,3 e 99,2%,) para o EF-NTC1 e o EF-NTC3-O, respectivamente. Em relação a cor aparente foram observados valores residuais de 3 e 2 uH (remoções de 96,9 e 98,0%) para o EF-NTC1 e o EF-NTC3-O, respectivamente. Para o pH foram observados valores de 7,5 e 7,9 para o EF-NTC1 e o EF-NTC3-O, respectivamente. Estes resultados indicam que o tratamento empregado atende aos VMPs de 0,5uT para turbidez, 15 uH, para cor aparente e pH entre 6,5 e 9,0. Os resultados do Experimento D2 podem ser observados na Figura 69.

De modo geral, para todas as condições empregadas, os valores residuais para ATZ e SMZ foram menores que os VMPs de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para os agrotóxicos, porém foram superiores ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para MCs (BRASIL, 2017) e ao LQ do método de  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para o E2, após o emprego do EF-NTC3-O. Estes resultados demonstraram que esta técnica de filtração/adsorção, foi eficiente para a remoção dos contaminantes de interesse, considerando os elementos filtrantes de melhor desempenho para cada um dos contaminantes.

Em relação à ATZ e SMZ, os valores residuais obtidos após o uso de EF-NTC1 foram  $1,2$  e  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 97,2 e 95,6%, respectivamente. Já após a adsorção em EF-NTC3-O, as concentrações residuais de ATZ e SMZ foram de  $0,5$  e  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 98,8, e 97,2%, respectivamente (Figura 69). Em ambos os tratamentos, o VMP de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ e SMZ foram atendidos (BRASIL, 2017).

As porcentagens de remoção obtidas neste experimento foram similares aos observados no tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 (Experimento C2), em que foram removidos 95,9 e 96,3% de ATZ e SMZ para o tempo de contato de 30 minutos, respectivamente, e 97,7 e 98,8% de ATZ e SMZ para o tempo de contato de 60 minutos, respectivamente.

Comparando-se os resultados obtidos neste experimento com os observados no Experimento C3, em que também foi utilizado o efluente do tratamento por ciclo completo seguido da adsorção em CAG, observou-se que os carvões ativados granulares foram melhores que os elementos filtrantes, uma vez que para a ATZ ocorreram remoções de 98,4 e 99,8 para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, respectivamente, e para a SMZ os valores de remoção foram de 99,7 e 100%, para os CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup>, respectivamente.

Para o E2, o valor residual obtido após a filtração/adsorção no EF-NTC1 foi inferior a  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , valor do LQ do método cromatográfico. Já após a adsorção em EF-NTC3-O, a concentração residual observada de E2 foi de  $5,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 86,3%.

A porcentagem de remoção de E2 obtida neste experimento, considerando o emprego do EF-NTC1, foi similar à observada no tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP16, carvão de melhor desempenho para a remoção de E2 (Experimento C2), em que após o emprego do CAP16, foram obtidas concentrações residuais inferiores a  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (LQ do método cromatográfico), para ambos os tempos de contato de 30 e 60 minutos.

Considerando os resultados obtidos nesse experimento e os valores obtidos no Experimento C3, os CAGs apresentaram desempenho similar ao observado para o EF-NTC1, em que também foram verificadas concentrações residuais de E2 inferiores a  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (LQ do método cromatográfico).

Para as MCs, o valor residual obtido após o uso de EF-NTC1 foi de  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoção de 92,8%. Já após a adsorção em EF-NTC3-O, a concentração residual de MCs foi de  $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 79,5%. Para o emprego do EF-NTC1, o VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para MCs foi atendido, enquanto para o EF-NTC3-O, o efluente apresentou valor residual de MCs superior a  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017).

As porcentagens de remoção obtidas neste experimento após o emprego do EF-NTC1 foram similares as observadas no tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAP5 (Experimento C2), em que foram removidos 93,0 e 96,8% de MCs para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente.

Comparando-se os resultados obtidos nesse experimento e os valores de remoção de MCs no Experimento C3, os CAGs apresentaram desempenho superior ao observado para os elementos filtrante EF-NTC1 e EF-NTC3-O, uma vez que após a adsorção em CAG, as porcentagens de remoção foram superiores as 98,5%.

Apesar do pós tratamento com CAG apresentar maiores porcentagens de remoções dos contaminantes de interesse, os resultados obtidos indicaram que os elementos filtrantes podem ser uma alternativa de tratamento para águas contendo ATZ, SMZ, E2 e MCs, devido à sua capacidade de reativação, utilizando-se tratamentos térmicos ou químicos, como lavagens ácidas ou básicas (GUSAIN; KUMAR; RAY; 2020; HOU et al., 2019; LI et al., 2018; YOON et al., 2017). Dessa forma, ele pode ser reutilizado diversas vezes como observado no item subsequente, o Experimento D3.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de tratamento de água (Fase C), os elementos filtrantes compostos pelos NMs selecionados, também podem ser empregados na remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs, assim como o tratamento de ciclo completo associado à adsorção em CAPs e CAGs. Entretanto, ressalta-se que, para a remoção eficiente de E2 e MCs, apenas o EF-NTC1 apresentou resultados eficientes, em relação às concentrações

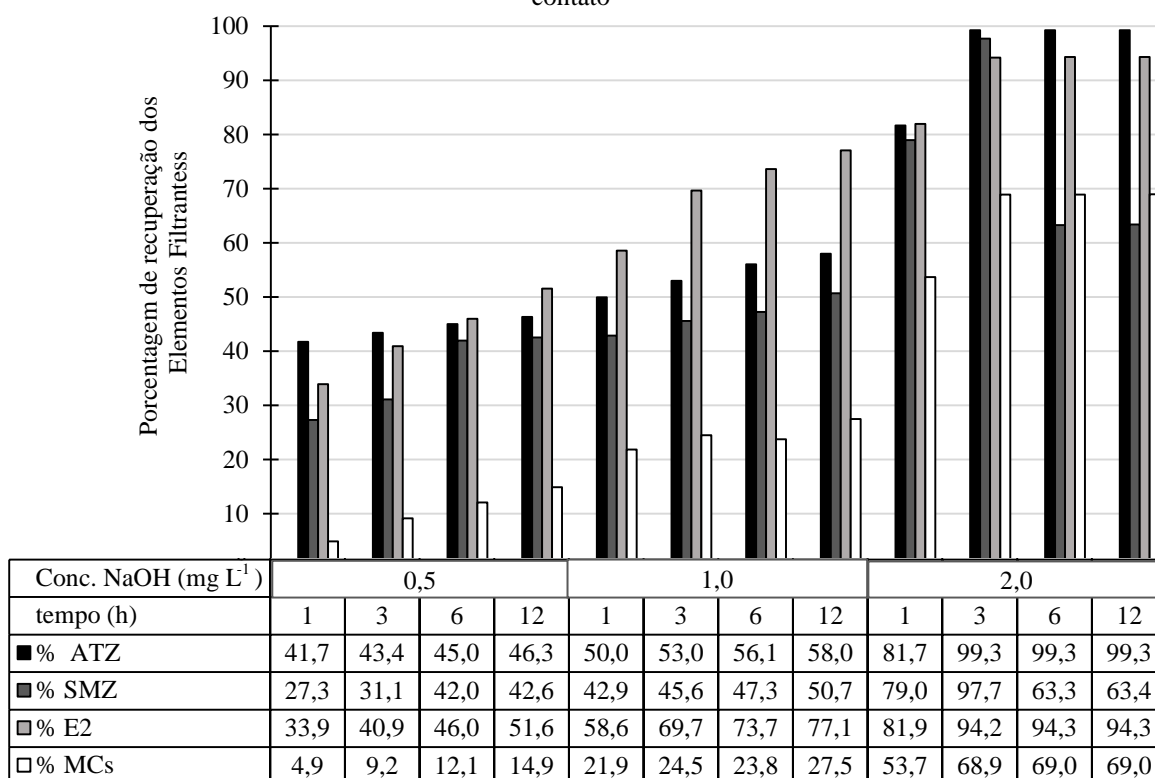
residuais inferiores a  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (LQ do método cromatográfico) para o E2 e a  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para as MCs, VMP estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

#### 5.4.3 Experimento D3 – Exaustão e reativação dos elementos filtrantes selecionados

Para determinar a condição mais adequada de reativação dos elementos filtrantes selecionados, bem como realizar os experimentos de exaustão, foram preraparadas águas de estudo para cada contaminante separadamente, resultando em concentrações de 905,7; 965,1; 969,3 e  $130,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Em seguida, foi preparada a solução de NaOH, empregado como reagente de ativação, para realizar a lavagem dos elementos filtrantes. Sendo assim, inicialmente, foi realizado um teste empregando-se 3 concentrações da base (0,5; 1,0 e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com 4 diferentes tempos de contato (1, 3, 6 e 12 horas). A Figura 70 apresenta os resultados obtidos neste experimento.

Figura 70 – Análise da recuperação dos elementos filtrantes selecionados em relação aos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs após a reativação utilizando hidróxido de sódio com diferentes concentrações e tempos de contato



NaOH = Hidróxido de sódio

Fonte: Autor (2020)

De forma geral, pode-se observar na Figura 70 que o aumento do tempo de contato, bem como, da concentração de NaOH, acarreta no aumento da porcentagem de recuperação dos

elementos filtrantes, em relação à adsorção dos contaminantes de interesse. Dessa forma, as concentrações de 0,5 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH apresentaram baixos percentuais de recuperação, quando comparadas à concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH, para o tempo de contato de 3 horas.

Considerando a concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH e o tempo de contato de 12 horas foram obtidas porcentagens de recuperação de 58,0; 50,7; 77,1 e 27,5% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente. Ao passo que a concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH e o tempo de contato de 3 horas proporcionaram porcentagens de recuperação dos elementos filtrantes de 99,3; 97,7; 94,2 e 68,9% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Para dosagem de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH e os tempos de contato de 6 e 12 horas, as porcentagens se mantiveram constantes para os contaminantes de interesse, não justificando a utilização de tempos de contato superiores a 3 horas.

Não foram observados na literatura trabalhos que realizassem a reativação de nanomateriais utilizando NaOH para adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs. Entretanto, Yoon et al. (2017) realizou ensaios de adsorção utilizando o grafeno para remoção de arsenito – As(III) e arseniato – As(V) de águas para abastecimento. Para avaliar a capacidade de reativação do grafeno, foi utilizada a concentração 40 mg L<sup>-1</sup> de NaOH de, com tempo de contato de 24 horas, resultando em 94,5 e 92,4% de recuperação destes materiais.

No presente trabalho foram utilizadas a concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de NaOH com tempo de contato de 3 horas para reativação dos elementos filtrantes EF- NTC1 e EF- NTC3- O, uma vez que não foi necessário empregar concentrações de NaOH e tempo de contato superiores para se obter porcentagens de recuperação acima de 90% como observado nos resultados de Yoon et al. (2017).

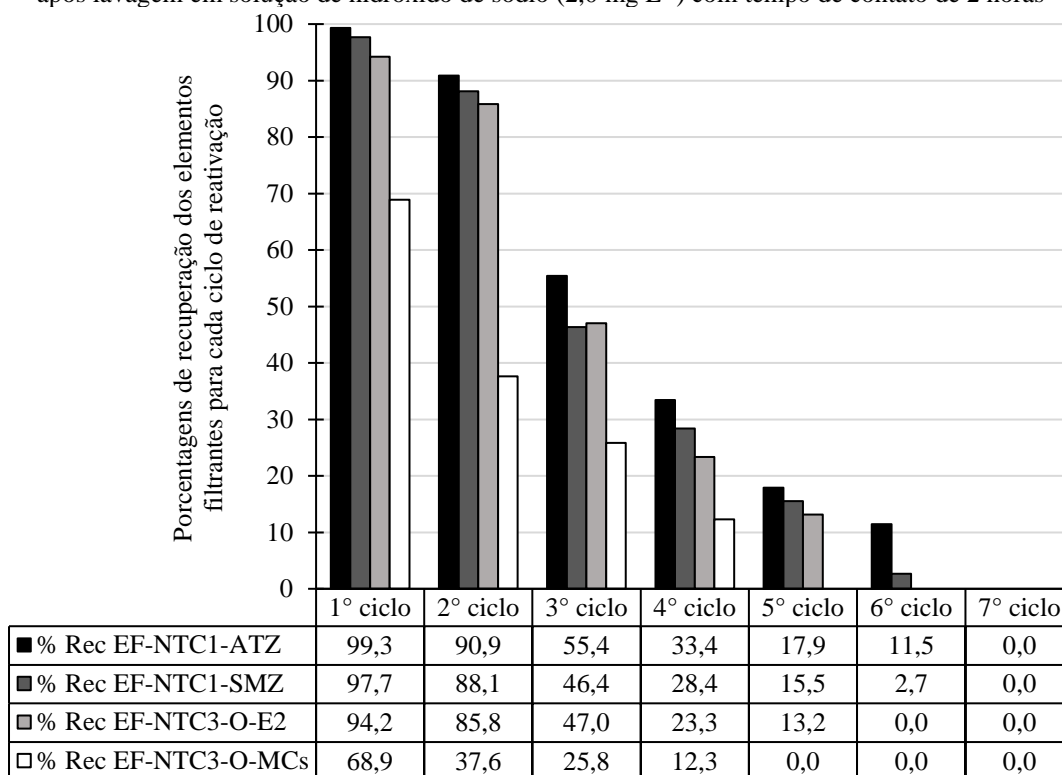
Após determinar a condição a ser empregada para a reativação dos elementos filtrantes, foi iniciado o experimento de exaustão visando determinar a capacidade máxima de adsorção do EF-NTC1 e EF-NTC3-O, para cada contaminante de interesse. A cada vez que o elemento filtrante chegasse a 0% de remoção foi realizado o processo de reativação, sendo denominado ciclo. Na Figura 71 estão apresentadas as porcentagens de recuperação obtidas para os elementos filtrantes utilizado para adsorção dos contaminantes de interesse.

Para a ATZ e a SMZ foram realizados 7 ciclos de reativação do elemento filtrante, em que no último ciclo não houve remoção para ambos agrotóxicos. A partir da primeira reativação as porcentagens de adsorção foram diminuindo gradativamente até chegar a 0%, assim como também foi observado por Yoon et al. (2017). Além disso, no primeiro ciclo de reativação, observaram-se valores elevados de recuperação, indicando que o NaOH possa ter eliminado os

compostos presentes nos sítios de adsorção ou grupos funcionais que poderiam interferir no processo adsorptivo dos agrotóxicos, como inferido no Experimento B1.

Para o E2 e as MCs foram realizados 6 e 5 ciclos de reativação do elemento filtrante, respectivamente, em que no último ciclo não houve remoção para ambos contaminantes. Assim como ocorreu para os agrotóxicos, as porcentagens de adsorção dos contaminantes foram diminuindo até chegar a 0%. Após o primeiro ciclo de reativação com NaOH, foi observada uma elevada porcentagem de recuperação para o E2 (94,2%), enquanto para as MCs a recuperação foi intermediária (68,9%), evidenciando novamente, a limitação destes NMs para a remoção dessa toxina.

Figura 71 – Número de ciclos de reativação realizados para os elementos filtrantes EF-NTC1 e EF-NTC3-O após lavagem em solução de hidróxido de sódio ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com tempo de contato de 2 horas



Fonte: Autor (2020)

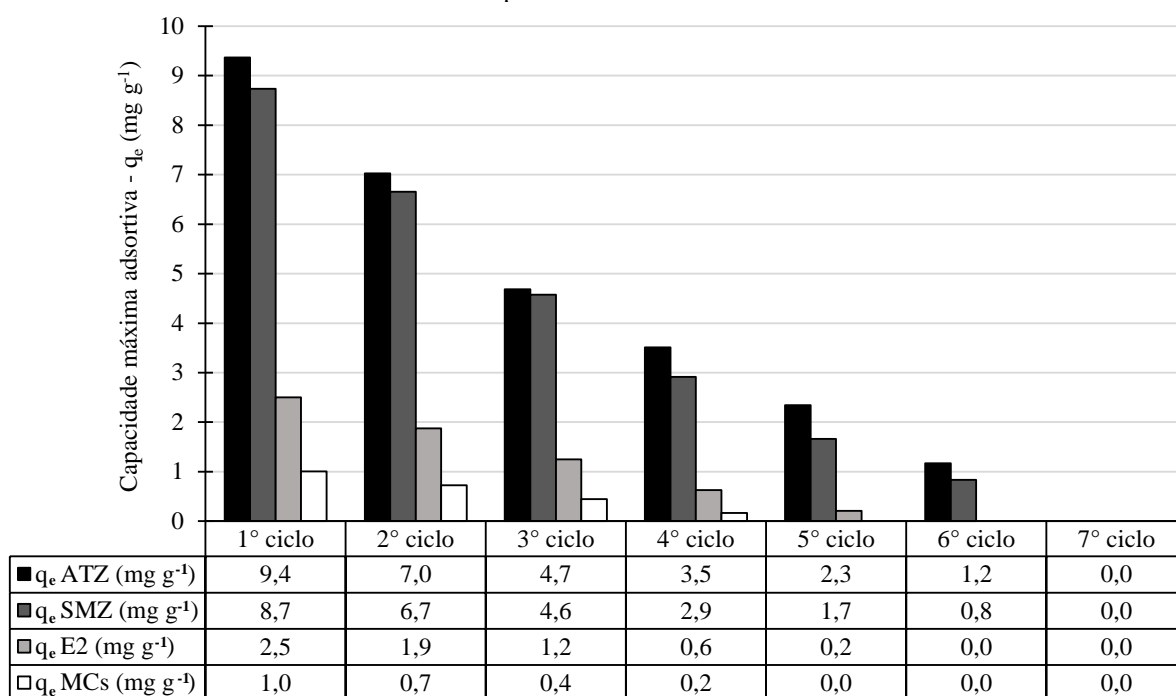
Além de avaliar as porcentagens de recuperação dos elementos filtrantes, a cada ciclo realizado foi calculada a capacidade máxima adsorptiva –  $q_e$  para cada contaminante de interesse. Assim como as porcentagens de recuperação, a cada nova reativação com NaOH os valores de  $q_e$  forem diminuindo até chegar a zero. Os valores de  $q_e$  em  $\text{mg g}^{-1}$  estão apresentados na Figura 72.

Os maiores valores de  $q_e$  foram obtidos para a ATZ, seguidos da SMZ, E2 e MCs. No primeiro ciclo os valores de  $q_e$  foram de 9,4; 8,7; 2,5 e  $1,0 \text{ mg g}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs,

respectivamente. Já no último ciclo em que houve regeneração dos elementos filtrantes, os valores de  $q_e$  foram de 1,2; 0,8; 0,2 e 0,2  $\text{mg g}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Novamente, não foram encontrados valores de  $q_e$  para leitos filtrantes de polietileno impregnados com NMs, visando à adsorção dos contaminantes de interesse desse trabalho. Entretanto, no Experimento B5 observou-se  $q_{\text{etotal}}$  de 3,74; 3,70; 3,97 e 0,008  $\text{mg g}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente e comparando-se estes valores aos observados neste experimento, pode-se verificar que o primeiro ciclo apresentou valores de  $q_e$  superiores para ATZ ( $q_e = 9,4 \text{ mg g}^{-1}$ ), SMZ ( $q_e = 8,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) e MCs ( $q_e = 1,0 \text{ mg g}^{-1}$ ), enquanto para E2 ( $q_e = 2,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) o valor de  $q_e$  foi inferior com o uso dos elementos filtrantes. Esse comportamento foi observado em todas as reativações realizadas.

Figura 72 – Capacidade máxima adsorptiva dos elementos filtrantes selecionados em relação aos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, após os ciclos de reativação utilizando lavagem de hidróxido de sódio ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com tempo de contato de 2 horas



Fonte: Autor (2020)

Entretanto, com a necessidade de realizar as reativações dos elementos filtrantes, a capacidade adsorptiva foi decaindo para todos os contaminantes, em um tempo de 35, 30, 36 e 15 dias para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente. Estes tempos encontram-se muito inferiores aos obtidos para as curvas de ruptura, considerando os contaminantes de interesse separadamente ou na água de estudo AE-MIX.

Dessa forma, devido, principalmente, ao tempo de duração dos experimentos que utilizaram a filtração/adsorção em colunas, o CAG5 apresentou melhores resultados que os

elementos filtrantes EL-NTC1 e EL-NTC3-O, mesmo estes tendo a capacidade de ser reativado com lavagem em NaOH.

## 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 tamanho das moléculas de ATZ, SMZ, E2, EE2, e MCs, pode-se constatar que a seleção dos carvões não foi norteada pela presença de maior volume de micro e mesoporos. Assim, tanto os carvões com maior porcentagem de microporos, quanto de mesoporos mostraram ser eficientes na remoção dos contaminantes de interesse, principalmente para os carvões ativados granulares – CAGs.

Os nanomateriais empregados em suspensão durante a etapa de seleção e determinação das condições de aplicação, apresentaram baixas eficiências de remoção de ATZ, SMZ, E2, EE2 e MCs, nas formas de PD e PC, quando comparados aos resultados obtidos com CAPs e CAGs, evidenciando a necessidade de se empregar estes adsorvedores fixados em leitos filtrantes, conforme relatado por Ren et al. (2011), Tian et al. (2012), Khan et al. (2015) e Li et al. (2019).

Para a investigação das capacidades máximas adsorptivas para CAPs e CAGs, foram utilizadas concentrações dos contaminantes de interesse para extrapolar as observadas em mananciais de abastecimento. Sendo assim, os adsorvedores selecionados neste trabalho podem ser indicados para remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs, na forma de PC, para uso das estações de tratamento de água.

Para os experimentos de tratamento de água, os contaminantes de interesse desta pesquisa foram empregados na forma de PC, uma vez que esta é a forma predominante em que se encontram nos mananciais de abastecimento. Os resultados obtidos durante o tratamento de água evidenciaram a importância da associação de técnicas complementares à tecnologia de tratamento por ciclo completo para remoção dos contaminantes de interesse, de forma a produzir água com qualidade segura para consumo humano, conforme já relatado por Westerhoff et al. (2005), Bodzek e Dudziak (2006), Jiang e Adams (2006), Guerra et al., (2015), Westerhoff et al., (2016), Lima et al., (2017) e Melo (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 98,4%, para todas as condições em que foi aplicada, sendo esta a forma mais indicada para adsorção dos contaminantes de interesse.

Por outro lado, a aplicação dos CAPs selecionados 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 dos contaminantes de interesse com menores dosagens de CAP e consequentemente, menores custos.

A utilização de elementos filtrantes compostos por NMs fixados em leitos filtrantes mostrou-se eficiente na remoção dos contaminantes de interesse, principalmente pela possibilidade de reativação e reuso dos mesmos para novos experimentos de adsorção. Entretanto, recomenda-se a realização de trabalhos futuros para investigar outras formas de reativação dos elementos filtrantes que possibilitem obter maiores porcentagens de recuperação em cada ciclo de reativação realizado.

Apesar dos elementos filtrantes serem eficientes para remoção dos contaminantes de interesse, os NTC1 e NTC3-O apresentaram menor capacidade de remoção para as MCs, sendo necessários investigar outros NMs com características que favoreçam a adsorção dessas toxinas.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho em relação ao desenvolvimento e validação do método cromatográfico quali-quantitativo, à seleção de materiais adsorptivos, bem como à remoção de contaminantes dissolvidos em água pela técnica de ciclo completo associada à adsorção em CAPs, CAGs e NTCs, em escala de bancada, possibilitaram concluir que:

Para o método quali-quantitativo desenvolvido:

- A linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 0,9999; 0,9999; 0,9989 e 0,9984 para ATZ, SMZ, E2 e EE2, respectivamente;
- Os valores de LD (ATZ = 0,14  $\mu\text{g L}^{-1}$ , SMZ = 0,18, E2 = 1,43 e EE2 = 2,26  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e de LQ (ATZ = 0,46  $\mu\text{g L}^{-1}$ , SMZ = 0,61, E2 = 4,77 e EE2 = 7,53  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) indicaram que o método possui boa sensibilidade;
- Foram atingidas exatidão e precisão adequadas, sendo que as porcentagens de recuperação variaram de 84,5 a 103,2% para PD de ATZ; 97,9 a 107,4% para PC de ATZ; 91,9 a 100,6% para PD de SMZ; 102,4 a 112,6% para PC de SMZ; 92,5 a 103,0 % para PD de E2; 93,2,4 a 109,6% para PC de E2 e 95,1 a 108,3% para PD de EE2, 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 ATZ, SMZ, E2 e EE2;

Sobre a seleção os materiais adsorptivos, foi possível concluir que:

- Houve diferenças relevantes em relação remoção dos contaminantes de interesse nas formas de PD e PC, para os CAPs e NM testados, indicando provável interferência negativa dos aditivos de solubilização/estabilização dos compostos na forma de PC no processo adsorptivo.
- Não houve correlação direta aceitável entre os residuais dos contaminantes de interesse e os NI e IAM dos CAPs e CAGs utilizados.
- Observou-se que quando utilizados em suspensão, os NTCs funcionalizados apresentaram porcentagens de remoção inferiores aos NTCs não modificados para os contaminantes de interesse;

- O nanomaterial grafeno apresentou baixo desempenho para todos os contaminantes de interesse;
- O desempenho do CAG3, CAG5, CAG7, CA8 e CAG9, nas condições experimentais deste trabalho, não dependeu do NI nem do IAM, pois todos, inclusive o CAG3, produzido a partir de osso, que possui  $NI = 21 \text{ mg g}^{-1}$  e  $IAM = 11 \text{ mg g}^{-1}$ , foram capazes de adsorver quantidades substanciais dos compostos, chegando a concentrações residuais próximas ou inferiores ao LQ do método cromatográfico.

Para a água do rio Tibagi fortificada com 46,7; 41,4; 44,4 e 12,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, nas formas de PC e extrato com MCs, submetida aos experimentos de tratabilidade, concluiu-se que:

- O tratamento pela técnica de ciclo completo com filtração em areia apresentou porcentagens de remoção de apenas 9,4; 5,8, 11,2 e 11,6% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, e não foi capaz de produzir água tratada com concentração residual de ATZ, SMZ e MCs que atendesse aos VMPs desses compostos, de acordo com Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).
- Para remoção de ATZ, SMZ e MCs, a aplicação do CAP 5 selecionado, com dosagens de 40 e 60  $\text{mg L}^{-1}$  para os pontos de aplicação de captação de água (60min) e após a coagulação (30min), respectivamente, resultou em concentrações residuais de 1,9 e 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 95,9 e 97,7%, respectivamente para ATZ; concentrações residuais de 1,5 e 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 96,3 e 98,8%, respectivamente para SMZ; e concentrações residuais de 0,9 e 0,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com remoções de 93,0 e 96,8%, respectivamente para MCs, atendendo aos VMPs de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para os agrotóxicos e 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para as MCs, determinados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).
- Para a remoção de E2, a aplicação do CAP16 resultou em concentrações residuais inferiores aos LQ do método cromatográfico (19,1  $\text{ng L}^{-1}$  para volume de amostra de 250 mL) para o tempo de contato de 60 minutos, com dosagem de 20  $\text{mg L}^{-1}$ , e concentração residual de 0,12  $\mu\text{g L}^{-1}$  resultando em remoção de 99,7% para o tempo de contato de 30 minutos, com dosagem de 40  $\text{mg L}^{-1}$ ;
- O tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em CAGs 5 e 7<sup>(\*)</sup> foi eficiente para remoção dos contaminantes de interesse, apresentando os menores valores residuais obtidos neste trabalho, com remoções que variaram de 98,4% a 100%.

Em relação aos elementos filtrantes – EF, compostos pelos NMs e polietileno, visando a remoção dos contaminantes de interesse na forma de PC, foi possível concluir sobre a seleção, tratamento e reativação que:

- O modo de preparação e imobilização dos NMs em meios filtrantes (polietileno) influenciou na capacidade adsortiva desses materiais em relação aos contaminantes de interesse, uma vez que os NMs selecionados no Experimento B1, diferiram dos NMs selecionados no Experimento D1, quando utilizados em suspensão;
- Os NMs imobilizados nos elementos filtrantes – EFs apresentaram maior capacidade de adsorção de ATZ, SMZ, E2 e MCs quando comparados ao desempenho observado com os NMs em suspensão;
- Para a ATZ e a SMZ, o emprego do EF-NTC1 e EF-NTC3-O, após o tratamento por ciclo completo, apresentou concentrações residuais de 1,2 e 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ATZ, com porcentagens de remoção de 97,2 e 98,8%, respectivamente, enquanto para SMZ foi observado valores residuais de 1,7 e 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com porcentagens de remoção de 95,6 e 97,2%, resultando em concentrações inferiores ao VMP de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ambos agrotóxicos.
- Para o E2 e as MCs, o emprego do EF-NTC1, após o tratamento por ciclo completo, apresentou concentrações residuais <LQ e 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  para E2 e MCs, com porcentagens de remoção de 100 e 92,8%, respectivamente, resultando em concentrações inferiores a 4,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o E2 (LQ do método cromatográfico) e valores residuais inferiores ao VMP de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para as MCs;
- Foi possível reativar os elementos filtrantes utilizando solução básica de NaOH, com concentração de 2 g  $\text{L}^{-1}$ , por 3 horas, resultando em porcentagens de reativação de 99,3; 97,3; 99,0 e 46,3% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

## BIBLIOGRAFIA

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257 – 266, 2018.

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

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of Cyanobacteria Toxins from Drinking Water by Adsorption on Activated Carbon Fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371 -380, 2008.

ALMEIDA, A. R.; PASSIG, F. H.; PAGIORO, T. A.; NASCIMENTO, P. T. H.; CARVALHO, K. Q. Remoção de microcistina-LR da *Microcystis aeruginosa* utilizando bagaço de cana-de-açúcar in natura e carvão ativado. *Rev. Ambient. Água*, v. 11, n. 1, 2015, p. 188 – 197.

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

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+Cl assifica%C3%A7%C3%A3o/6429935a-c918-457f-83cdae9d80c7a65>>. Acesso em: Dezembro de 2018.

\_\_\_\_\_. RDC Nº 294, DE 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/RDC\\_294\\_2019\\_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-153bed4c5cda](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/RDC_294_2019_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-153bed4c5cda). Acesso em: julho de 2020.

\_\_\_\_\_. 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.

APUL, O.G., KARANFIL, T. Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon 1096 nanotubes: A critical review. **Water Research**, v. 68C, p. 34–55, 2014.

ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment International**, v. 69, p. 104-119, 2014.

ASSALIN, M. R.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; PARAÍBA, L. C.; NARDOCCI, Y. C. Multirésíduos de pesticidas em água por injeção direta e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. IN: **VIII IBEROLAB**, 2017.

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

\_\_\_\_\_. NBR 12073, de 30 de agosto de 1991. **Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1991a.

\_\_\_\_\_. NBR 12074, de 30 de agosto de 1991. **Carvão ativado pulverizado - Determinação do índice de fenol - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1991b.

\_\_\_\_\_. NBR 6508: **Massa específica dos Sólidos**. Rio de Janeiro, 1984.

BAÇAOUI, 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.

BAIG, N.; IHSANULLAH; SAJID, M.; SALEH, T.A. Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 244, p. 370 – 382, 2019.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Taylor and Francis Group: London, p. 351-353, 2005.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, V.F.J. (2005) Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250.

BERERGUER, R. MARCO-LOZAR, . P. QUIJADA, C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, D. Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2743 – 2745, 2010.

BHATNAGAR, A., VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R.. Coconut-based biosorbents for water treatment — a review of the recent literature. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 160, p. 1–15, 2010.

BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 43, N. 3, p. 597 – 603, 2009

BHADRA, B.N., SEO, P.W., JHUNG, S.H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chem. Eng. J.**, v. 301, p. 27–34, 2016.

BODEK, M.; DUDZIAK, M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. **Desalination**, v. 198, p. 24-32, 2006.

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.

BOTES, D. P.; VILJOEN, C. C.; KRUGER, H.; WESSELS, P. L.; WILLIAMS, D.H. Configuration assignments of the amino acid residues and the presence of N-methyl dehydroalanine in toxins from the blue-green alga *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Chemistry**, v. 1, p. 2747 – 2748, 1982.

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

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

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

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

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

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.

\_\_\_\_\_. 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: Junho de 2018.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução no 357, 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

\_\_\_\_\_. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. Relatório de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: Dezembro de 2018.

\_\_\_\_\_. **Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996**. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos

Naturais – IBAMA, para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Brasília: Diário Oficial da União, 1996.

BRIAND, E.; GUGGER, M.; FRANÇOIS, J.C.; BERNARD, C.; HUMBERT, J. F.; QUIBLIER, C. Temporal variations in the dynamics of potentially microcystin-producing strains in a bloom-forming *Planktothrix agardhii* (cyanobacteria) population. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, p. 3839 – 3848, 2008.

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.

CAIS, T. A. Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de furnas no município de Alfenas-MG. 2017. 110 páginas. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itaubá, Itaubá, 2016.

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

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

CALISTO, V.; JARIA, G.; SILVA, C.P.; FERREIRA, C.I.A.; OTERO, M.; ESTEVES, V.I., Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **J. Environ. Management**, v. 192, p. 15–24, 2017.

CARMICHAEL, W. W. The cyanotoxins. **Advances in Botanical Research**, v.27. 1997. p.211-212.

CARVALHO, E. J. F. Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico. 2009. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**.

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Belo Horizonte v.7, n.1, p. 4-5, 2002.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico. Atrazina**. Disponível em: <[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=ATRAZINA](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ATRAZINA)>. Acesso em: 1 jul. 2017.

CHAE, S.; NOEIAGHAEI, T.; OH, Y.; KIM, I. S.; PARK, J. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. **Water Research**, v. 149, p. 421 – 431, 2019.

CHAUKURA, N., GWENZI, W., TAVENGWA, N., MANYUCHI, M.M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. **Environ. Dev**, v. 19, p. 84–89, 2016.

CHEMINSKI, T. 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, G. 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.

CHINGOMBE, B.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 408-416, 2006.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, C.W.; PARK, J.K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 399-408, 2006.

CHORUS, I. Cyanotoxins: occurrence, causes and consequences. Berlin: **Spring Verlag**, 2001.

CHORUS, I., BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

CHOW, C. W. K., HOUSE, J., VELZEBOER, R. M. A., DRIKAS, M., BURCH, M. D., STEFFENSEN, D. A. The impact of conventional water treatment processes on cells of Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3253 – 3262, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.

CNABRASIL – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. Panorama do Agro. 2020. Disponível em: <<https://www.cnabrasil.org.br/cna/panorama-do-agro#:~:text=O%20agroneg%C3%B3cio%20tem%20sido%20reconhecido,do%20PIB%20brasileiro%5B1%5D>>. Acesso em: junho de 2020.

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

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

CORAL L. A.. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. 199f. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2009.

COUSINS, I. T.; BEALING, D. J.; JAMES, H. A.; SUTTON, A. Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 481–485, 1996.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1 – 13, 2003.

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

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R. Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB**, Rio de Janeiro: ABES, 2006, 64p.

DA SILVA, I. R.; BARRETO, P. L. M.; BELLETTINI, I. C. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 5-9, 2013.

DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; VAN DER KRAAK, G. Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disrupters. **World Health Organization (WHO) - International Programme on Chemical Safety (IPCS)**, 2002.

DE LA CRUZ, A. A.; ANTONIOU, M. G.; PELAEZ, M.; HISKIA, A.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D. Can we effectively degrade microcystins? – implications for impact on human health status. **Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry**, v. 1, p. 19 – 37, 2011.

DEL ROSARIO, K.L.; MITRA, S.; HUMPHREY, C.P.; O'DRISCOLL, M.A. Detection of pharmaceuticals and other personal care products in groundwater beneath and adjacent to onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer. **Sci. Total Environ.** v. 487, p. 216–223, 2014.

DENG, J. 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 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, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. 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.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E. et al. Endocrine-disrupting Chemicals: An endocrine society scientific statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, p. 293-342, 2009.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S.E.C.; PEREIRA, R. O. Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 234-253, 2018.

DICHIARA, A.B., BENTON-SMITH, J., ROGERS, R.E.. Enhanced adsorption of carbon nanocomposites exhausted with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid after regeneration by thermal oxidation and microwave irradiation. **Environ. Sci.: Nano**, v. 1, p. 113–116, 2014.

DIXON, M. B.; RICHARD, Y.; HO, L.; CHOW, C. W. K.; O'NEILL, B. K.; NEWCOMBE, G. A. coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration—multiple barrier approach for removing toxins from two australian cyanobacterial blooms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n 2, p, 1553 – 1559, 2011.

DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R. E NEWCOMBE, G. Mycrocystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

DRIKAS, M.; CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal American Water Works Association – AWWA**, p. 100 -111, 2001.

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

DUONG, C. N. et al. Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries. **Chemosphere**, v. 78, p. 286-293, 2010.

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.

ENGEL, M.; CHEFETZ, B. Removal of triazine-based pollutants from water by carbon nanotubes: Impact of dissolved organic matter (DOM) and solution chemistry. **Water Research**, v. 106, n. 1, p. 146–154, 2016.

FALCONER, I.R. An overview of problems caused by toxic blue-green algae (cyanobacteria) in drinking and recreational water. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 5–12, 1999.

FERNANDES, A. N. et al. Remoção dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova*, v. 34, p. 1526-1533, 2011

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

FERREIRA, C. G; ROCHA, J. C. Oncologia Molecular, **Editora Atheneu**, São Paulo, p136, 2004.

FERRER, I.; THURMAN, E.M.,. Identification of a new antidepressant and its glucuronide metabolite in water samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Anal. Chem**, v. 82, p. 8161–8168, 2010

FOCAZIO, M. J., KOLPIN, D. W., BARNES, K. K., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., ZAUGG, S. D. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—II) untreated drinking water sources. **Science of Total Environment**. n. 402 p. 201 – 16, 2008.

FONSECA, G. L. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela técnica de tratamento de ciclo completo em escala de bancada**. 81 f. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento – Universidade Estadual de Londrina, 2014.

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.

FPTCDW. – Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality**, 2017.

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

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

FROEHNER, S.; MACHADO, K.S.; STEFEN, E.; NOLASCO, M. Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 219, n. 1, p. 591-599, 2011.

FRISTACHI, A.; SINCLAIR, J. L. Occurrence of cyanobacterial harmful algal blooms workgroup report. In: Hudnell KH, (coord.). **Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs**. New York, USA: Springer; p. 45–103, 2008.

FUKUMOTO, A. A. F.; KURODA, E. K.. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 295-304, 2019.

FUKUMOTO, A. A. F.; ROSA, J. L.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G.; KURODA, E. K.. Remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas de águas no tratamento de ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado visando abastecimento público. **DAE**, v. 68, n. 222, p. 88-103, 2020.

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

GRIFFITHS D. J.; SAKER, M. L. The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. **Environmental Toxicology**, v. 18, n. 2, p. 78–93, 2003.

GUEDES- ALONSO, R. et al. Liquid chromatography methodologies for the determination of steroid hormones in aquatic environmental systems. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 3–4, p. 14–27, 2014.

GUERRA, A. B. Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-Lr na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino. 98 f. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Estadual da Paraíba, UFPB, 2011.

GUERRA, A. B et al. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 603 – 612, 2015.

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

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

GUPTA, V. K.; GUPTA, B. RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NOYAK, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, v. 45, p. 4047 – 4055, 2011.

GUSAIN, R.; KUMAR, N.; RAY, S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 405, p. 1 – 56, 2020.

GUTSCH, . S.; SIXTA, H. Regeneration of Spent Activated Charcoals Used for Lignin Removal from Prehydrolysis-Kraft Prehydrolyzates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 8624 – 8630, 12.

HAMDAR, O.; NAFFRECHOUX, E.; SUPTIL, J.; FACHINGER, C. Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 2, p. 153 – 161, 2005.

HARADA, K. I.; TSUJI, K., WATANABE, M. F.; KONDO, F. Stability of microcystins from cyanobacteria. III. Effect of pH and temperature. **Phycologia**, v. 35, n. 6, p. 83–88, 1996.

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

HEO, J. et al. Removal of bisphenol A and 17 $\beta$ -estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 39 – 52, 2012.

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

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

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2954 – 2964, 2011.

HOPPEN, M. I. Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu *in natura* e funcionalizado com HNO<sub>3</sub>. 2017. 186 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

HOU, J et al. Deactivation and regeneration of carbon nanotubes and nitrogen-doped carbon nanotubes in catalytic peroxymonosulfate activation for phenol degradation: variation of surface functionalities. **RSC Advances**, v. 9, n. 2, p. 974-983, 2019.

HOUTSON, A.; KO, S.; HULING, S. G. Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon: Reversible impacts on sorption behavior. **Chemosphere**, v. 89, p. 1218 – 1223, 2012.

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: Junho de 2017.

HU, X.; CHENG, Z. 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, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, n.141, p. 115–122, 2007.

HUERTA-FONTELA, M; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F., Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v. 45, p. 1432 – 1442, 2011.

HUTSON, A.; KO, S.; HULING, S. G. Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon: Reversible impacts on sorption behavior. **Chemosphere**, v. 89, n.10, p. 1218 – 1223, 2012.

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.

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

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](https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa_resultados.php?id_pesquisa=15)>. Acesso em: Janeiro de 2018.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2014** Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. em: 16 nov. 2018.

\_\_\_\_\_. **Relatórios De Comercialização De Agrotóxicos**. Disponível Em: <<Http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: Julho de 2017.

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

\_\_\_\_\_. 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, 2014.

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

JIANG, L. et al. Removal of 17 $\beta$ -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 93-102, 2016.

JOHNSON, A. C., BELFROID A. e DI CORCIA, A. Estimating steroid inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 163-173, 2000.

JOSEPH, L. et al. Removal of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 37-47, 2013.

JURKEVICZ, Sarah S. Remoção de diuron e metolaclopro 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.

KAR, S.; 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.

KASPRZYK-HORDERN, B., DINSDALE, R. M., GUWY, A. J., The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**. v. 42, N. 13, p. 3498 - 3518, 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.

KHAN, T. A.; NAZIR, M.; KHAN, E. A.; RIAZ, U. Multiwalled carbon nanotube–polyurethane (MWCNT/PU) composite adsorbent for safranin T and Pb(II) removal from aqueous solution: Batch and fixed-bed studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 467 – 479, 2015.

KIM, E. et al. Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 264-371, 2016.

KÖRNER, O. et al. Water temperature and concomitant waterborne ethinylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). **Aquatic Toxicology**, v. 90, p. 188-196, 2008.

KURIAMA, F; KURODA; E. K.; GUERGOLETTI, K. B.; GARCIA, S.; NOBREGA, G. M. A.; TSUJI; HARADA, K.; HIROOKA, E. Y. Potencial de biodegradação de microcistinas por microrganismos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 181 - 186, 2012.

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.

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

KUSTER, M. 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, 2009.

LA FARRÉ, M., PÉREZ, S., KANTIANI, L., BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends Anal. Chem.**, v. 27, p. 991–1007, 2008.

LAGANA, A. et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, p. 79-88, 2004.

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

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

LI, Y. et al. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 3, p. 469–476, 2003.

Li, Z. et al. One step synthesis of Co/Cr-codoped ZnO nanoparticle with superb adsorption properties for various anionic organic pollutants and its regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 352, p.204 – 214, 2018.

LIAO, Z., et al. Low pressure operated ultrafiltration membrane with integration of hollow mesoporous carbon nanospheres for effective removal of micropollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, 2020.

LIMA, D. R, S. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó. 126 pg. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

LIMA, D. R. S et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, 2017.

LIMA, Lisandra. Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e E2-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.

LIN, A. Y. C.; YU, T. H.; LIN, C. F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**; v. 74. p. 131 – 41, 2008.

LINTELMANN, J. et al. Endocrine Disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

LIU J. Atrazine. In W. Philip , **Encyclopedia of Toxicology**: Elsevier; 2014.

LIU, J.L.; WONG, M.H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environ. Int.** v. 59, p. 208–224, 2013.

LLADÓ, J. et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51-59, 2015.

LOOS, R. et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. **Water Research**, v. 44, p. 4115–4126, 2010.

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

MA, X.; ANAND, D.; ZHANG, X. TALAPATRA, S. Adsorption and Desorption of Chlorinated Compounds from Pristine and Thermally Treated Multiwalled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 4552-4557, 2011.

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.

MANTOVANI, D.; MOSER, A. S.; FAVERO. CIANOBACTÉRIAS EM RESERVATÓRIOS BRASILEIROS E SEUS PREJUÍZOS À SAÚDE PÚBLICA. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 145 – 155, 2011.

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.

MARIN, J. M. et al. Application of ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewater samples: Study of matrix effect. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 1410-1420, 2009.

MARQUES, S.C.R., MARCUZZO, J.M., BALDAN, M.R., MESTRE, A.S., CARVALHO, A.P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chem. Eng. J.** v. 321, p. 233–244, 2017.

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

Mauter, M.S.; Elimelech, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials, **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 5843–5859, 2008.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**. v.32, N.1, p.188 – 197, 2009.

MELO, T. 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.

MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURÈS, S.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303 – 327, 2013.

MIAO, H. F.; QIN, F.; TAO, G. J.; TAO, W. Y.; RUAN, W. Q. Detoxification and degradation of microcystin-LR and -RR by ozonation. **Chemosphere**, v. 79, p. 355 – 361, 2010.

MIAO, H.; TAO, W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 187 – 83, 2009.

MIERZWA, J. C. Processo de separação por membranas para tratamento de água. In: PADUA, V. L. (coordenador). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: **ABES**. p. 335-380, 2006.

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

MOHAMED, Z. A.; MOHAMED, A. D., MOHAMED, I. A., AHMAD, K. E., WESAM, M. E. Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 716 – 727, 2015.

MOJIRI et al. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 1 – 24, 2020

MONTAGNER, C. C. R. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividadeestrogênica. 203 f. **Tese (Doutorado em Química)** – Instituto de Química, Universidade de Campinas, São Paulo, Campinas. 2011.

MONTAGNER, C. 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, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. 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, 2017.

MORAIS, A. A. Avaliação de técnicas convencionais de tratamento de água para consumo humano na remoção de cianobactérias e cianotoxinas e processos oxidativos para remoção de microcistinas. 2012. 178 páginas. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Viçosa, 2012.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, 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.

MORO, T.R, et al. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. **Chemosphere**, v. 171, 57–65, 2017.

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

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

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n 1, 2009, p. 29 – 28.

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

MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T.; UEHARA, N.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical degradation of 17 $\beta$ -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 3242 – 3249, 2007.

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

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 58, p. 357–365, 2016.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 5-6, p. 271-275, 2002.

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

NOPPE, H.; LE BIZEC, B.; VERHEYDEN, K.; DE BRABANDER, H. F. Novel analytical methods for the determination of steroid hormones in edible matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 611, p. 1-16, 2008.

NORTOX. **ATRAZINA NORTOX 500 SC**. Disponível em: <[http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/ATRAZINA\\_NORTOX\\_500\\_SC.pdf](http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/ATRAZINA_NORTOX_500_SC.pdf)>. Acesso em: Julho de 2017.

OBERHOLSTER, P. J.; BOTHA, A. M.; GROBBELAAR, J.U. *Microcystis aeruginosa*: source of toxic microcystins in drinking water. **African Journal of Biotechnology**, v. 3, n. 3, p. 159 – 168, 2004.

OLIVEIRA, A. C. P.; AZEVEDO, S. M. F. O. Avaliação da capacidade de adsorção e saturação de microcistinas por carvão ativado granular utilizados em sistema de purificação de água de centro de diálise. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 26, n. 3, p. 121 – 128, 2004.

OLIVEIRA, M. M.; FILHO, M. V. S.; BASTOS, J. C.; NEVES, M. H. C. B. Toxinas de cianobactérias e microalgas marinhas: um desafio para a ecotoxicologia aquática. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 4 n. 1, p. 57-80. 2010.

ORR, P. T.; JONES, G. J. Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 7, p. 1604 – 1614, 1998.

ORT, C., LAWRENCE, M. G., REUNGOAT, J., EAGLESHAM, G., CARTER, S., KELLER, J. Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. **Water Research**. v. 44, p. 605-615, 2010.

PAERL, H.W.; HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. **Environmental Microbiology Reports**, v. 1, n. 1, p. 27 – 37, 2009.

PARANÁ. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores de desenvolvimento sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná**. Curitiba: IPARDES, 2018.

PARK, J.; JUNG, S.; YI, I.; CHOI, J.; KIM, S.; LEE, S. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. **Chemosphere**, v. 177, p. 15-23, 2017.

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

PAVIA, D; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVAN, J. Intrição à espectroscopia. São Paulo: **Cengage**. 2 ed. 2015.

PEREIRA, R.O.; CARMINATO, V.M.; VIEIRA, E.M.; DANIEL, L.A Degradação parcial de 17 $\beta$ -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 215-222, 2013.

PEREIRA, R. O. Formação de subprodutos do estrona e 17b-estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água, 2011. Tese. **Escola de Engenharia de São Carlos**, Universidade de São Paulo: São Carlos.

PERES, M. R. Remoção dos interferentes endócrinos 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ - estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público. 151f. (Dissertação) **Mestrado em Engenharia Civil**. Universidade de Campinas, São Paulo, Campinas, 2011.

PERREAULT, F., FONSECA DE FARIA, A., ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 5861-5896, 2015.

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

PIMENTA, J. A. A. Remoção de diuron e diclofenaco em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção. 123f. **(Dissertação)** Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Londrina. Paraná, Londrina, 2019.

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

PUBCHEM – Nacional Center for Biotechnology Information. Ethinylestradiol. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5991>>. Acesso em: Julho de 2018.

\_\_\_\_\_. Estradiol. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5757>>. Acesso em: Julho de 2018.

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

QU, X., ALVAREZ, P.J.J., LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, p. 3931–3946, 2013.

RAMOS, P. H. GUERREIRO, M. C. RESENDE, E. C. GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir de defeito preto verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RAO, A.; KUMAR, P.; RAMAKUMAR, K.L. Separation of uranium from different uranium oxide matrices employing supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 285, p. 247-257, 2010.

RAPALA, J.; ERKOMAA, K.; KUKKONEN, J.; SIVONEN, K.; LAHTI, K.; Detection of microcystins with protein phosphatase inhibition assay, high-performance liquid chromatography-UV detection and enzyme-linked immunosorbent assay: comparison of methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 31, n. 2, p. 213 – 231, 2002.

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

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

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

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M.Á., PRADOS-JOYA, G., OCAMPO-PÉREZ, R.. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268–1287, 2013.

RODRIGUES, K. L. T.; Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Emergentes em Águas Superficiais por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas. 2012. 156 páginas. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2012**.

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.

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. Water Treatment Techniques for the Removal of Cyanobacterial Toxins from Water. **Australian Centre for Water Quality Research**, Salisbury, SA, Australia, 1994.

RUBIROLA, A.; BOLEDA, M. R.; GALCERAN, M. T. Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental Waters. **Journal of Chromatography A.**, v. 1483, p. 64-75, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94-126, New York: John Wiley & Sons, 1997.

SALA, O. Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: **Editora Unesp**. 2 ed. 2011.

SÁNCHEZ, L. D.; SÁNCHEZ, A.; GALVIS, G.; LATORRE, J. **Multi-Stage Filtration. Thematic overview paper 15**. IRC - International Water and Sanitation Centre, 2006. 64 pp.

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

SANDERSON, J. T.; SEINEN, W.; GIESY, J. P.; VAN DEN BERG, M. 2-chloro-S-triazine herbicides induce aromatase (CYP-19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity. **Toxicological Sciences**, v. 54, p. 121-127, 2000.

SANNINO, F.; PANSINI, M.; MAROCCO, A.; BONELLI, B.; GARRONE, B.; ESPOSITO, S. The role of outer surface/inner bulk Brønsted acidic sites in the adsorption of a large basic

molecule (simazine) on H-Y zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 28950-28957, 2015.

SARKAR, B. et al. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. **Science of Total Environment**, v. 612, p. 561-581, 2018.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. **Biológico**, v. 73, p. 91-92, 2011.

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

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

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, R. L.; GOIÁS SANTOS, D. C.; DANTAS, A. D.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coord.). **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 392p, 2009.

SCHENCK, K. et al. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. **J. Water Health**, v. 10, p. 43 - 55, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. K.; KIEMLE, D. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. São Paulo: **LTC**. 7 Ed. 2006.

SHARMA, V.K. et al. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 91, p. 3-17, 2012.

SHI, H.; DING, J.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. pH effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. **Harmful Algae**, v. 19, p. 61-67, 2012.

SHI, W.; LI, S.; CHEN, B.; WANG, C.; SUN, W. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO nanoparticles on 17 $\beta$ -estradiol adsorption to carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 1124-1144, 2017.

SHIRMARDI, Mohammad et al. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 23-35, 2016.

SIAGRO. **Curitiba: ADAPAR/SEAB, 2012.** Disponível em: <<http://www.siaagro.seab.pr.gov.br/siaagro/>>. Acesso em: Maio de 2018.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial Toxins. In: Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Caderno temático volume 6: Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. **Laboratório de Química Ambiental** – Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SOLOMON, K. R.; CARR, J. A.; DU PREEZ, L. H.; GIESY, J. P.; KENDALL, R. J.; SMITH, E. E.; VAN DER KRAAK, G. J. Effects of Atrazine on Fish, Amphibians, and Aquatic Reptiles: A Critical Review. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 38, p. 721–772, 2008.

SORENSEN, J.P.R. et al. Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. **Water Research**, v. 72, p. 51–63, 2015.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. In: LETTERMAN, R. D. (Coord.) American Public Health Association. Water quality and treatment. **A handbook of community water supplies**. McGraw Hill, Nova Iorque, 5 ed, 1999.

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

STRECK, G. Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, 2009.

STUMPE, B., MARSCHNER, B. Factors controlling the biodegradation of 17 $\beta$ -estradiol, estrone and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in different natural soils. **Chemosphere**, v. 74, p. 556-562, 2009.

SVRCEK, C.; SMITH, D. W. Cyanobacteria toxins and current state of knowledge on water treatment option: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 3, n. 3, p. 155 – 185, 2004.

SYNGENTA. **Ficha de Emergência Simazina Técnico**. 2008. Disponível em: <[https://www.extrapratica.com.br/BR\\_Docs/English/Emergency/SIMAZINA.doc](https://www.extrapratica.com.br/BR_Docs/English/Emergency/SIMAZINA.doc)>. Acesso em: Setembro de 2018.

TAMBOSI, J. L., YAMANAKA, L. Y., JOSÉ, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHOREDER, H. F. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v. 33, N. 2, p. 411 - 420, 2010.

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.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of

water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 126–134, 2007.

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

THOSTENSON, E.T., REN, Z., CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Compos. Sci. Technol.**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.

THOTTUMKARA, A. P.; PARSONS, W. H; DU BOIS, J. Saxitoxin. **Angeandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 23, p. 5760 – 5784, 2014.

THUY, P.T.; MOONS, K.; VAN DIJK, J.C.; ANH, N.V.; VAN DER BRUGGEN, B. To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217-223, 2008.

TOLEDO-JALDIN, H. P.; BIANCO-FLORES, A.; SANCHES-MENDIETA, V.; MARTÍN-HERNÁNDEZ, O. Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions. **Environmental Technology**, v. 39, n.20, p. 2679 – 2690, 2018.

TOMŠÍKOVÁ, H. et al. High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 35-58, 2012.

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, M.; SAYGI, K. O.; SOYLAK, M.. 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.

UNIÃO EUROPEIA. **Council Directive 91/414/EEC**. 1991. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX:31991L0414>>. Acesso em: Setembro de 2017.

UPADHYAYULA, V.K.K., DENG, S., MITCHELL, M.C. SMITH, G.B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. **Science of Total Environment**, v. 408, p. 1-13, 2009.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Decision Documents for Atrazine**. Washington: USEPA, 2006.

\_\_\_\_\_. **Final list of chemicals for initial tier 1 screening: overview of the April 2009**. Washington: USEPA, 2009.

\_\_\_\_\_. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron**. 2003. Disponível em: <[https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron\\_red-2.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron_red-2.pdf)>. Acesso em: Novembro de 2018.

\_\_\_\_\_. **Water: Contaminant Candidate List 3 – CCL-3**. 2009 Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/ccl3.cfm>. Acesso em: Maio de 2017.

USGS. United States Geological Survey. **Contaminants of Emerging Concern in the Environment**. 2002. Disponível em: <<https://toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php>>. Acesso em: Julho de 2018.

\_\_\_\_\_. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in **U.S. streams**. *USGS Fact Sheet FS-027-02*. 2002.

VARGA, M. et al. Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under batch conditions. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 661-672, 2019.

VIEIRA, M. G.; STEINKE, G.; ARIAS, J. L. O.; PRIMEL, E. G.; CABRERA, L. C. C. Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Mananciais de Municípios da Região Sudoeste do Paraná. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 1800-1812, 2017.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERNARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.

WANG, J.; CHEN, Z.; CHEN, B. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 4817-4825, 2014.

WANG Y, SHAN H, HAUGE RH, PASQUALI M AND SMALLEY RE. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 6, p. 1249-1252, 2007.

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.

WEE, S. Y.; ARIS, A. Z.; YOSOFF, F. M.; PRAVEENA, S. M. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. **Science of Total Environment**, v. 671, p. 431-442, 2019.

WEI, Xinhui et al. Adsorption behaviors of atrazine and Cr (III) onto different activated carbons in single and co-solute systems. **Powder Technology**, v. 329, p. 207-216, 2018.

WESTERHOFF, P. 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.

WESTRICK, J. A.; SZLAG, D. C.; SOUTHWELL, B. J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal / inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1705 -1714, 2010.

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

\_\_\_\_\_. The WHO Recommended Classification of Pesticide by Hazard and Guidelines to Classification, 2011. Disponível em: <[http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard\\_rev\\_3.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3.pdf)>. Acesso: Junho de 2018.

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.

WU, C., SPONGBERG, A. L., WITTER, J. D. Use of solid phase extraction and liquid chromatography– tandem mass spectrometry for simultaneous determination of various pharmaceuticals in surface water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 88, p: 1033 – 1048, 2008.

WU, W.; YANG, K.; CHEN, W.; WANG, W.; ZHANG, J.; LIN, D.; XING, B. Correlation and prediction of adsorption capacity and affinity of aromatic compounds on carbon nanotubes. **Water Research**, v. 88, p. 492–501, 2016.

XIAO, X. et al. Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 51, p. 12644-12652, 2017.

YAMASHITA, C. R. T.; ROSA, J. L.; KAWAMURA, O.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Comparação de métodos para análise de microcistinas: imunoensaio elisa competitivo indireto implementado em laboratório vs cromatografia líquida de ultra eficiência. In: 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, v. 1. p. 81-90, 2017.

YAN, H. et al. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 62, p. 142-148, 2006.

YAN, X. M. et al. Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 30-38, 2008.

YANG, J.; YUAN, D.; WENG, T. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O<sub>3</sub>/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, v. 263, n. 1-3, p. 271-278, 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.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A., WERT, E.C., YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 202 N. 1-3, p. 16 - 23, 2007.

YOON, Y., et al. Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 40 – 48, 2017.

YU, J.G. et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes, **Science of Total Environment**, v. 4, p. 241–251, 2014.

ZAIB, Q., KHAN, I. A., SALEH, N. B., FLORA J. R. V., PARK, Y., YOON Y. Removal of Bisphenol A and 17 $\beta$ -Estradiol by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution: Adsorption and Molecular Modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p. 3281-3293, 2012.

ZANINI, J.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TANGERINO, E. P.; AMÉRICO, J. H. P.; ORTIZ, I. A. S. Atrazine herbicide removal through a combination of slow sand filtration and granular activated carbon filters. **Revista Tecnica de la Facultad de Ingenieria Universidad del Zulia**, v. 37, n. 2, p.125-134, 2014.

ZHAO, H. et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. **J. Hazard. Mater**, v. 310, p. 235–245, 2016.

ZHANG, Y.; CAO, B.; JIANG, Z.; DONG, X.; HU, M.; WANG, Z. Metabolic ability and individual characteristics of an atrazine-degrading consortium DNC5. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 376–381, 2012.

ZHOU, Q.; XIAO, J.; WANG, W.; LIU, G.; SHI, Q.; WANG, J. Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector. **Talanta**, v. 68, p. 1309-1315, 2006.