



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

**APLICAÇÃO DE ADSORVEDORES PULVERIZADOS
MAGNETIZADOS NA REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL,
DICLOFENACO E TRICLOSAN NO TRATAMENTO DE
ÁGUA PARA ABASTECIMENTO VISANDO SUA
REUTILIZAÇÃO**

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

**APLICAÇÃO DE ADSORVEDORES PULVERIZADOS
MAGNETIZADOS NA REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL,
DICLOFENACO E TRICLOSAN NO TRATAMENTO DE
ÁGUA PARA ABASTECIMENTO VISANDO SUA
REUTILIZAÇÃO**

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. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

LONDRINA - PR
2023

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

J83a Pimenta, José Augusto Alves.
Aplicação de Adsorvedores Pulverizados Magnetizados na Remoção de 17 β -Estradiol, Diclofenaco e Triclosan no Tratamento de Água para Abastecimento Visando sua Reutilização / José Augusto Alves Pimenta. -Londrina, 2023.
162 f. : il.

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, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Tratamento de água - Tese. 2. Adsorção - Tese. 3. Carvão ativado pulverizado magnetizado - Tese. 4. Recuperação de 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

TERMO DE APROVAÇÃO

JOSÉ AUGUSTO ALVES PIMENTA

APLICAÇÃO DE ADSORVEDORES PULVERIZADOS MAGNETIZADOS NA REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL, DICLOFENACO E TRICLOSAN NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO VISANDO SUA REUTILIZAÇÃO

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. Dra. Liana Alvares Rodrigues
Prof. Doutora (EEL - USP)

Prof. Dra. Jeanette Beber de Souza
Professora Associada (DENAM - UNICENTRO)

Prof. Dr. Koiti Araki
Professor Titular (IQ - USP)

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
Professor Titular Aposentado (EESC - USP)

Londrina, 19 de abril de 2023

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus tios Glória e Vanderlei, por todo auxílio cedido desde a graduação e pelo constante incentivo.

Aos amigos, João Vinicius e José Wilson, pela motivação, auxílio, paciência durante etapas de maior dificuldade, pela companhia e amizade, aonde eu for vocês sempre estarão comigo!

À minha orientadora, Dra. Emília K. Kuroda, pelos ensinamentos e experiências compartilhados, pela amizade, paciência e companheirismo ao longo dos últimos seis anos juntos, sua dedicação foi ímpar para minha formação, meu muito obrigado!.

À minha parceira de laboratório Fernanda (Lorena!), pela gentileza, apoio, paciência e companheirismo durante a realização das análises, e principalmente pela amizade!

Aos professores do Programa Pós-graduação em Engenharia Civil pelo auxílio e ensinamentos passados durante as aulas.

Agradeço a todos os mestrandos e doutorandos do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos - LABTAR da UEL: Adriana, Amanda, Emily, Isabela, Jessica, Maurício, Priscila, Renan e Thainara, bem como aos alunos de iniciação científica, pela amizade, pelos momentos de apoio, ajuda e descontração.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki, da Universidade de São Paulo, pela parceria estabelecida e pelo fornecimento dos materiais adsorvedores magnetizados.

Ao Dr. Helton Pereira Nogueira, pesquisador da Universidade de São Paulo, pela pelo auxílio nas análises de caracterização dos materiais.

À professora Dra. Liana Alvares Rodrigues da Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, pelo auxílio na caracterização dos materiais adsorvedores e ensinamentos passados.

Aos professores componentes da banca de qualificação pelas dicas, sugestões e contribuições.

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

Às empresas, em especial à Alphacarbo pelos carvões ativados doados e realização de caracterização destes, bem como a Imãtec pelos imãs de neodímio cedidos e pela parceria estabelecida

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR e a Fundação Araucária pelo financiamento da pesquisa através do Programa de Pesquisas em Saneamento Ambiental

Aos técnicos e operadores das ETAs Cafezal e Tibagi de Londrina, os senhores José Augusto, Eliel e Marcelo pelo auxílio e prontidão nas coletas de água bruta.

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

*When things go wrong as they sometimes will,
When the road you're trudging seems all up hill,
When the funds are low and the debts are high
And you want to smile, but you have to sigh,*

*When care is pressing you down a bit,
Rest if you must, but don't you quit.
Life is queer with its twists and turns,
As every one of us sometimes learns,*

*And many a failure turns about
When he might have won had he stuck it out;
Don't give up though the pace seems slow
You may succeed with another blow*

*Success is failure turned inside out
The silver tint of the clouds of doubt,
And you never can tell how close you are,
It may be near when it seems so far;*

*So stick to the fight when you're hardest hit
It's when things seem worst that you must not quit.*

Don't Quit - Edgar A. Guest

ALVES PIMENTA, José Augusto. **Aplicação de adsorvedores pulverizados magnetizados na remoção de 17 β -estradiol, diclofenaco e triclosan no tratamento de água para abastecimento visando sua reutilização.** 2023. 162 páginas. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

A presença de princípios ativos como fármacos e produtos de cuidado pessoal em mananciais, superficiais ou subterrâneos, implica na degradação da qualidade da água bruta que, por vezes, é utilizada abastecimento público. As estações de tratamento de água- ETAs utilizam no Brasil, em sua maioria, o tratamento por ciclo completo, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, que sozinho é ineficiente na remoção de hormônios, anti-inflamatórios e resíduos de produtos de cuidado pessoal, como 17 β -estradiol – E2, Diclofenaco – DCF e Triclosan – TRC, respectivamente. Sendo assim, faz-se necessário investigar técnicas complementares que, associadas às técnicas convencionais de tratamento, sejam capazes de produzir água com qualidade adequada para consumo humano. A adsorção com materiais pulverizados como carvão ativado - CAP e zeólitas - ZEO apresenta-se como uma alternativa. No entanto, um dos problemas acerca da aplicação desses materiais, é que eles apresentam alto custo e seu uso implica na geração de mais resíduos nas ETAs, surgindo, então, a necessidade de estudos acerca de sua reutilização. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do emprego de adsorvedores pulverizados magnetizados (CAPs e ZEOs) na adsorção e dessorção de E2, DCF e TRC, como processo complementar ao tratamento de águas para abastecimento por ciclo completo, em escala de bancada, visando sua reutilização. Para tanto foi implementado e validado um método quali-quantitativo de análise cromatográfica de E2, DCF e TRC, com linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, especificidade/seletividade e efeito matriz adequados. Dos 4 carvões CAPs e das 4 ZEOs amostrados, selecionou-se o CAP5mag como adsorvedor de maior eficiência de adsorção de E2, DCF e TRC (100; 59,4 e 78,7%, respectivamente). As condições de dessorção investigadas, para os solventes metanol – MeOH, acetona – ACT e acetonitrila – ACN, indicaram que o processo foi norteado pela afinidade/capacidade de interação e/ou solubilização dos contaminantes estudados, no qual o CAP5mag apresentou-se como o adsorvedor de maior eficiência de dessorção, de E2, DCF e TRC (27,9; 100 e 94,8%, respectivamente), sendo então o adsorvedor magnetizado selecionado – AMS. A caracterização complementar do AMS indicou que o processo de magnetização acarretou reduções significativas dos parâmetros relativos à microporosidade do material. Todavia, a eficiência adsorptiva do carvão magnetizado foi aumentada, indicando que o processo de magnetização pode ter atribuído características físico-químicas que favoreceram a adsorção. A condição de coagulação de maior eficiência foi definida em ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, utilizando cloreto de polialumínio em uma amostra de água do rio Tibagi (dosagem de alumínio = 8 mg L⁻¹ e pH = 6,25). Nos experimentos de tratabilidade, a água bruta do rio Tibagi foi fortificada com E2, DCF e TRC, resultando em concentrações de 57; 67,8 e 44,9 μ g L⁻¹, respectivamente. O tratamento pela técnica de ciclo completo com filtração em areia apresentou porcentagens de remoção de apenas 9,5; 0,6, e 5,4% para E2, DCF e TRC, respectivamente, sendo ineficiente na remoção destes compostos. O AMS foi aplicado como processo complementar ao tratamento de água por ciclo completo simulando dois pontos de aplicação, sendo um após a coagulação na ETA, com tempo de contato de 30 minutos e dosagem de 70 mg L⁻¹ e na captação de água bruta com tempo de contato de 60 min e dosagem de 70 mg L⁻¹. Ambas as condições de aplicação de AMS apresentaram eficiências de remoção de aproximadamente 100% de E2, DCF e TRC, evidenciando assim a eficácia da aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo. A recuperação do AMS incorporado ao lodo gerado pelo tratamento por ciclo completo, em bateladas, foi mais eficiente utilizando tempo de contato de 30 min, com 80 \pm 1,5% de eficiência. O processo de dessorção de E2, DCF e TRC do AMS com o solvente de maior eficiência, MeOH, resultou em eficiências médias superiores a 61,9; 73,9 e 67,5 %, respectivamente. A recuperação do metanol empregado no processo de dessorção por evaporação e condensação, resultou em uma média superior a 84,2%. A reutilização do AMS em 4 ciclos levou à exaustão a capacidade adsorptiva do material e a adoção de uma estratégia operacional de suplementação da dosagem de 20% de AMS novo a cada ciclo resultou em remoções de aproximadamente 100% dos compostos.

Palavras-chave: Tratamento de água, adsorção, carvão ativado pulverizado magnetizado, recuperação de adsorvedores magnetizados.

ALVES PIMENTA, José Augusto. **Application of magnetized pulverized adsorbents in the removal of 17 β -Estradiol, diclofenac and triclosan in the treatment of drinking water aiming at its reuse.** 2023. 162 pages. Thesis (PhD in Civil Engineering) – State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

The presence of compounds such as drugs and personal care products in superficial or underground water bodies implies the degradation of the quality of the water that may be used as a public supply. In Brazil, most of the water treatment plants - ETAs use the conventional treatment, composed of the stages of coagulation, flocculation, sedimentation, and filtration, which alone is inefficient in the removal of hormones, anti-inflammatory drugs, and residues of personal care products, such as 17 β -estradiol - E2, Diclofenac - DCF and Triclosan - TRC. Therefore, it is necessary to investigate complementary techniques that, associated with conventional treatment techniques, can produce water with adequate quality for human consumption. Adsorption with pulverized materials such as activated carbon - CAP and zeolites - ZEO is presented as an alternative. However, one of the problems regarding the application of these materials is that they have a high cost, and their use implies the generation of more waste in the ETAs, thus arising the need for studies on their reuse. In this manner, this study aimed to evaluate the performance of the use of magnetized pulverized adsorbents (CAPs and ZEOs) in the adsorption and desorption of E2, DCF, and TRC, as a complementary process to the treatment of water for supply by complete cycle, on a bench scale, aiming at its reuse. To this end, a qualitative-quantitative method of chromatographic analysis of E2, DCF, and TRC were implemented and validated, with adequate linearity, sensitivity, precision, accuracy, specificity/selectivity, and matrix effect. Of the 4 CAPs and 4 ZEOs sampled, CAP5mag was selected as the best adsorbent in the removal of E2, DCF e TRC (100; 59,4 e 78,7%, respectively). The desorption conditions investigated for the methanol solvents – MeOH, acetone – ACT, and acetonitrile – ACN, indicated that the process was guided by the affinity/capacity of interaction and/or solubilization of the contaminants studied, in which CAP5mag were the material with best desorption efficiency (27,9; 100 e 94,8%, respectively), being then the selected magnetized adsorbent – AMS. The complementary characterization of the AMS indicated that the magnetization process led to significant reductions in the parameters related to the microporosity of the material. However, the adsorptive efficiency of the magnetized coal was increased, indicating that the magnetization process may have been attributed to physicochemical characteristics that favored adsorption. The highest efficiency coagulation condition was defined in coagulation, flocculation, and sedimentation experiments, using polyaluminum chloride in a water sample from the Tibagi River (aluminum dosage = 8 mg L⁻¹ and pH = 6.25). In the treatability experiments, the raw water of the Tibagi River was fortified with E2, DCF, and TRC, resulting in concentrations of 57; 67.8, and 44.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The treatment by the complete cycle technique with sand filtration presented removal percentages of only 9.5; 0.6, and 5.4% for E2, DCF, and TRC, respectively, being inefficient in the removal of these compounds. The AMS was applied as a complementary process to the treatment of water by complete cycle simulating two points of application, one after coagulation in the ETA, with a contact time of 30 minutes and dosage of 70 mg L⁻¹ and in the raw water catchment point with a contact time of 60 min and dosage of 70 mg L⁻¹. Both conditions of application of AMS presented removal efficiencies of approximately 100% of E2, DCF, and TRC, thus evidencing the effectiveness of the application of AMS as a complementary process to the treatment by complete cycle. The recovery of the AMS incorporated into the sludge generated by the treatment by full cycle, in intermittent flow, was more efficient using a contact time of 30 min, with $80 \pm 1.5\%$ efficiency. The process of desorption of E2, DCF, and TRC of the AMS with the highest efficiency solvent, MeOH, resulted in average efficiencies higher than 61.9; 73.9 and 67.5 %, respectively. The recovery of methanol used in the desorption process by evaporation and condensation resulted in an average higher than 84.2%. The reuse of AMS in 4 cycles led to the exhaustion of the adsorptive capacity of the material and the adoption of an operational strategy of supplementation of the dosage of 20% of new AMS each cycle resulting in removals of approximately 100% of the compounds.

Keywords: Water treatment, adsorption, magnetized pulverized activated carbon, recovery of magnetized adsorbents.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas do E2	23
Tabela 2 - Características físico-químicas do DCF	24
Tabela 3 - Características físico-químicas do TRC	26
Tabela 4 – Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.	28
Tabela 5 – Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas e os percentuais estimados de remoção de microcontaminates	29
Tabela 6 - Produção de lodo em função da qualidade da água bruta.....	39
Tabela 7 - Águas de Estudo, experimento e respectivas concentrações teóricas de PC de E2, DCF e TRC.....	44
Tabela 8 – Principais características físico-químicas dos contaminantes estudados.....	45
Tabela 9 - Gradiente de fase móvel para análise de E2, DCF e TRC.....	47
Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos empregados para E2, DCF, TRC do UPLC/PDA ...	47
Tabela 11 - Adsorvedores empregados na pesquisa	55
Tabela 12 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade	64
Tabela 13 - Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarteste	66
Tabela 14 - Limites de detecção da curva analítica e do método de análise para E2, DCF e TRC.	79
Tabela 15 - Limites de quantificação da curva analítica e do método de análise para E2, DCF e TRC.....	80
Tabela 16 -Valores de DPR das curvas analíticas de E2, DCF e TRC e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e intercorrída)	81
Tabela 17 - Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de E2, DCF e TRC em diferentes matrizes.....	84
Tabela 18 - Águas de Estudo, experimento e respectivas concentrações teóricas de PC de E2, DCF e TRC.....	87
Tabela 19 - Comparação das eficiências médias de remoção de E2 utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 3,9%	88
Tabela 20 - Comparação das eficiências médias de remoção de DCF utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 10,1%	89

Tabela 21 - Comparação das eficiências médias de remoção de TRC utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 9,6%	89
Tabela 22 - Caracterização dos adsorvedores utilizados quanto ao NI e ao IAM.....	94
Tabela 23 - Caracterização dos adsorvedores utilizados quanto à área superficial específica BET e volume específico em função do tamanho do poro	94
Tabela 24 – Parâmetros e equações obtidas pelas isotermas de adsorção de E2, DCF e TRC para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips para o AMS	100
Tabela 25 - Dosagens de AMS selecionadas para E2, DCF e TRC nos tempos de contato de 30 e 60 min.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais rotas de contaminação dos corpos hídricos por meio de contaminantes emergentes.....	18
Figura 2 - Principais rotas de exposição de fármacos no meio ambiente	21
Figura 3 - Fórmula estrutural do E2.....	23
Figura 4 - Fórmula estrutural química do DCF	24
Figura 5 - Fórmula estrutural química do TRC	26
Figura 6 – Estrutura de poros do carvão ativado	35
Figura 7 – Estrutura molecular das zeólitas utilizadas nesta pesquisa: a) Faujasita; b) Clinoptilolita.....	38
Figura 8 - Delineamento experimental da pesquisa.....	43
Figura 9 – Condições experimentais da Fase A	46
Figura 10 - Representação das etapas envolvidas na SPE	48
Figura 11 - Condições experimentais empregadas para seleção do adsorvedor de maior eficiência em relação à remoção de E2, DCF e TRC.....	56
Figura 12 – Condições experimentais empregadas para determinação das condições de dessorção	57
Figura 13 - Esquema ilustrativo do Experimento B2.....	58
Figura 14 – Condições experimentais empregadas para elaboração das isotermas de adsorção	61
Figura 15 – Condições experimentais empregadas para determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi	65
Figura 16 – Equipamento Jarteste durante a realização dos ensaios por CFS (etapa de floculação).....	65
Figura 17 – Condições experimentais da avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC.....	67
Figura 18 - Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs	68
Figura 19 - Esquema do Filtro de Laboratório em Areia - FLA.....	68
Figura 20 – Condições experimentais da determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo.....	69

Figura 21 – Condições experimentais da Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS tempo de contao e condição de coagulação selecionada	70
Figura 22 – Condições experimentas da avaliação das eficiências de recuperação e reutilização do AMS	71
Figura 23 - Esquema ilustrativo do experimento C4	72
Figura 24 – Imãs de neodímio adaptados as paletas de agitação do equipamento Jarteste.	73
Figura 25 - Recuperação de E2, DCF e TRC com diferentes proporções de ACN na solução de ressuspensão	77
Figura 26 - Linearidade da curva analítica de E2, DCF e TRC	78
Figura 27 - Recuperação de E2, DCF e TRC em três concentrações com uso dos contaminantes na forma de Padrão Analítico- PD	83
Figura 28 - Curvas analíticas de E2, DCF e TRC preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi)	84
Figura 29 - Cromatograma típico de E2, DCF e TRC para curva analítica com $100 \mu\text{g L}^{-1}$...	86
Figura 30 -Cromatograma típico de E2, DCF e TRC para curva água bruta fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$	86
Figura 31 - Experimento B1: Concentração residual de E2, DCF e TRC e percentual de remoção para os adsorvedores utilizados	88
Figura 32 - Experimento A2: Percentual de dessorção dos materiais adsorvedores em relação a E2, DCF e TRC.....	90
Figura 33 - Experimento B2: Somatório das massas totais dos contaminantes estudados (E2, DCF e TRC) dessorvidos para cada solvente e adsorvedor	91
Figura 34 - Espectros de FTIR-ATR para o CAP5 e o CAP5mag	95
Figura 35 - Micrografias do CAP5 (A e B) e CAP5mag (C e D) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura	98
Figura 36 - Isotermas de adsorção de E2 (a), DCF (b) e TRC (c) para o CAP5mag utilizando os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.....	99
Figura 37 - Turbidez residual do sobrenadante após ensaio de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	102
Figura 38 - Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	103
Figura 39 -Turbidez residual do sobrenadante após ensaio de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	103

Figura 40 -Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	104
Figura 41 - Experimento C1: Valor e concentração residual de E2, DCF, TRC, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e pH da água bruta do rio Tibagi, da água de estudo AE-2 e dos filtrados por ciclo completo.....	106
Figura 42 - Experimento C2: Concentração residual de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS	108
Figura 43 - Experimento C2: Concentração residual de DCF para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS.....	109
Figura 44 - Experimento C2: Concentração residual de TRC para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS.....	110
Figura 45 - Experimento C3: Valor e concentração residual de E2, DCF e TRC, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e pH, da água de estudo AE-2 e dos filtrados do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em AMS	114
Figura 46 – Produção de lodo com AMS incorporado: etapa de sedimentação em escala piloto adaptada(a) e lodo final produzido com $14,8 \text{ g L}^{-1}$ de SST(b)	116
Figura 47 - Concentração residual de E2, DCF e TRC do sobrenadante da CFS associado à adsorção com AMS.....	117
Figura 48 – Eficiência de recuperação do AMS incorporado ao lodo em bateladas para os tempos de contato de 15, 30 e 60 minutos.	118
Figura 49 - Massa de AMS recuperada no tempo de contato de 30 minutos.....	119
Figura 50 - Percentual de eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS com emprego dos solventes MeOH, ACT e ACN.....	120
Figura 51 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção	120
Figura 52 - Concentração residual de E2, DCF e TRC, do CFS associado à adsorção em AMS (nº ciclo X),.....	122
Figura 53 - Eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS _(nº reutilização X) com emprego de MeOH	122
Figura 54 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção dos contaminantes estudados do AMS _(nº reutilização X)	123
Figura 55 - Concentrações residuais e eficiência de remoção de E2, DCF e TRC do Experimento de estratégia operacional	124

Figura 56 - Concentração residual de E2, DCF e TRC, do sobrenadante do CFS com estratégia operacional	125
Figura 57 - Percentual de eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS (nº ciclo X)+20% com emprego de MeOH	125
Figura 58 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção dos contaminantes estudados pelo AMS (nº ciclo X).....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Inclinação da curva
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACN	Acetonitrila
ACT	Acetona
AE	Água de Estudo
Al	Alumínio
AMS	Adsorvedor magnetizado selecionado
AMS₍₀₎	Adsorvedor magnetizado selecionado nunca utilizado
AMS_(n° reutilização)	Adsorvedor magnetizado selecionado reutilizado em n ciclos
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
b	Valor da intersecção com o eixo y, quando x=0
BET	Área Superficial Específica
BR	Brasil
C₀	Concentração inicial adsorvato
C	Concentração do analito expressa em fração decimal
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CC	Técnica de Ciclo Completo
Ce	Concentração na fase líquida no equilíbrio
CFS	Coagulação, Floculação, Sedimentação
CTU	Centro de Tecnologia e Urbanismo
D_{Al}	Dosagem de alumínio
DCF	Diclofenaco de sódio
DP_a	Desvio Padrão do intercepto com o eixo y
DPR	Desvio Padrão Relativo
E2	17β-estradiol
EE2	17α-etinilestradiol
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EM	Efeito Matriz
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água

ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FAU	Faujasita
FC	Fator de Concentração
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FLA	Filtro de Laboratório de Areia
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
G	Gradiente de Mistura
Gf	Gradiente de velocidade média de floculação
GM	Gabinete do Ministro
Gmr	Gradiente de velocidade média de mistura rápida
HEU	Clinoptilolita
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
IAM	Índice de Azul de Metileno
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
LA	Lodo tipo A
Kf	Constante relacionada à capacidade de adsorção - Freundlich
KI	Constante de Langmuir referente à energia de sorção
Ks	Constante de equilíbrio - Sips
LABTAR	Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos
LB	Lodo tipo B
LD	Limite de Detecção
LMEN	Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise
LNM	Laboratório de Novos Materiais
Log - K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
LQ	Limite de Quantificação
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MON	Matéria orgânica natural
MS	Ministério da Saúde

MS	Ministério da Saúde
n	Força de ligação
NI	Número de Iodo
PAC	Policloreto alumínio
PC	Produto Comercial
PD	Padrão
PDA	Detector de Arranjo de Diodos
POA	Processos oxidativos avançados
PSM	Processos de separação por membranas
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
qe	Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio
qm	Constante de capacidade máxima de adsorção - Langmuir
qs	Constante de capacidade máxima de adsorção - Sips
r	Coefficiente de Correlação
R²	Coefficiente de Determinação
REC	Porcentagem de Recuperação
RETA	Resíduos de estações de tratamento de água
RI	Fator de separação de Langmuir
RPCP	Resíduos de produtos de cuidado pessoal
RV	Evaporador rotativo
SisNano	Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
Tc	Tempo de Contato
Tf	Tempo de floculação
Tfil	Tempo de filtração
Tmr	Tempo de mistura rápida
TRC	Triclosan
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UPLC	<i>Ultra-performance liquid chromatography</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
USP	Universidade de São Paulo

VMP	Valor Máximo Permitido
Vs	Velocidade de sedimentação
WHO	<i>World Health Organization</i>
x	Concentração do analito
y	Área do pico cromatográfico
ZEO	Zeólita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	12
2	OBJETIVO GERAL.....	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM MANANCIAIS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	17
3.1.1	Fármacos – Hormônios e Anti-inflamatórios.....	20
3.1.1.1	17 β -Estradiol – E2	22
3.1.1.2	Diclofenaco	23
3.1.2	Resíduos de Produtos de cuidado pessoal.....	25
3.1.2.1	Triclosan.....	26
3.2	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO.....	27
3.2.1	Tratamento de águas para abastecimento pela técnica de ciclo completo	30
3.2.2	Adsorção	32
3.2.2.1	Carvão Ativado Pulverizado – CAP.....	34
3.2.2.2	Zeólitas Pulverizadas – ZEO.....	37
3.2.3	Lodo de estações de tratamento de água.....	38
3.2.3.1	Reutilização de materiais adsorvedores pulverizados	40
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.2	FASE A – Implementação e validação do método cromatográfico para análise quali-quantitativa de E2, DCF e trc.....	45
4.2.1	Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de E2, DCF e TRC.	46
4.2.2	Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras	47
4.2.3	Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de E2, DCF e TRC	49
4.2.3.1	Linearidade.....	49
4.2.3.2	Limites de Detecção – LD e – Quantificação - LQ	50
4.2.3.3	Precisão e Exatidão.....	51
4.2.3.4	Efeito Matriz.....	52
4.2.3.5	Especificidade/Seletividade	53
4.3	FASE B – SELEÇÃO DO adsorvedor magnetizado E caracterização.....	54
4.3.1	Amostragem e preparação dos materiais adsorvedores.....	54
4.3.2	Experimento B1 – Determinação das eficiências adsorptivas	55
4.3.3	Experimento B2 - Determinação das condições de dessorção	56

4.3.4	Caracterização complementar do adsorvedor magnetizado selecionado - AMS	58
4.3.4.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR	60
4.3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	60
4.3.4.3	Isoterma de adsorção para o AMS.....	60
4.4	FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE por CICLO COMPLETO ASSOCIADA À ADSORÇÃO com Recuperação do AMS visando sua reutilização.....	64
4.4.1	Parâmetros e Métodos de análise físico-química.....	64
4.4.2	Definição da condição de coagulação de maior eficiência para água bruta do rio Tibagi.....	65
4.4.3	Experimento C1 - Avaliação eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC	67
4.4.4	Experimento C2 - Determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo	69
4.4.5	Experimento C3 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS.....	70
4.4.6	Experimento C4 – Avaliação das eficiências de recuperação e reutilização doAMS.....	71
4.4.6.1	Produção de lodo	72
4.4.6.2	Experimento C4a – Recuperação do AMS em bateladas	73
4.4.6.3	Experimento C4b – Dessorção dos contaminantes do AMS e Recuperação dos solventes	74
4.4.6.4	Experimentos C4c e C4d – Reutilização do AMS recuperado	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1	FASE A - Implementação e validação do método cromatográfico para análise quali-quantitativa de E2, DCF e trc.....	76
5.1.1	Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de E2, DCF e TRC. 76	
5.1.2	Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras	76
5.1.3	Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de E2, DCF e TRC	78
5.1.3.1	Linearidade.....	78
5.1.3.2	Limite de Detecção – LD e de Quantificação – LQ	79
5.1.3.3	Precisão e Exatidão.....	81
5.1.3.4	Efeito Matriz – EM.....	84
5.1.3.5	Especificidade/Seletividade	85
5.2	FASE B - SELEÇÃO DO adsorvedor magnetizado E caracterização.....	87
5.2.1	Experimento B1 – Determinação das eficiências adsorptivas	87
5.2.2	Experimento B2 – Determinação das condições de dessorção	89
5.2.3	Caracterização complementar do adsorvedor magnetizado selecionado - AMS	93
5.2.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR.....	95
5.2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	97
5.2.3.3	Isotermas de adsorção para o AMS	98

5.3 FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE por CICLO COMPLETO ASSOCIADA À ADSORÇÃO com Recuperação do AMS visando sua reutilização.....	101
5.3.1 Definição da condição de coagulação de maior eficiência para água bruta do rio Tibagi.....	102
5.3.2 Experimento C1 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC	105
5.3.3 Experimento C2 - Determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo	107
5.3.4 Experimento C3 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS.....	112
5.3.5 Experimento C4 - Avaliação das eficiências de recuperação e reutilização doAMS	116
5.3.5.1 Experimento C4a – Recuperação do AMS em bateladas	116
5.3.5.2 Experimento C4b – Dessorção dos contaminantes do AMS e Recuperação dos solventes	119
5.3.5.3 Experimentos C4c e C4d – Reutilização do AMS recuperado	121
6 CONCLUSÕES.....	127
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
BIBLIOGRAFIA	131

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O avanço tecnológico associado ao crescimento industrial ocorrido no século XX, introduziu ao mercado uma série de produtos como, agrotóxicos, fertilizantes, medicamentos, produtos de cuidado pessoal, dentre outros, que são utilizados em diversos segmentos da sociedade em busca da melhoria da qualidade de vida da população. Todavia, seja durante suas etapas de produção, consumo e/ou descarte, uma grande quantidade de novos compostos e princípios ativos acabam tendo como destino o meio ambiente. Dentre as esferas ambientais que mais são afetadas pela inserção destes, destacam-se os mananciais, sejam superficiais ou subterrâneos que, por vezes, são utilizados como fontes para abastecimento público.

Tais, compostos são denominados pelo meio científico como poluentes ou contaminantes emergentes e ganharam notoriedade, devido aos registros de sua ocorrência nos ambientes aquáticos, bem como pelo seus potenciais efeitos nocivos como carcinogenicidade, genotoxicidade, teratogenicidade, perturbação endócrina, toxicidade aquática etc. (LONAPPAN et al., 2016; ALJUHANI et al., 2019; REICHERT et al., 2020; SUN et al., 2020; LIANG et al., 2022; PAROLINI et al., 2021;). Além disso, eles podem ser de difícil degradação química e biológica, e bioacumulativos, destacando-se dentre uma gama enorme de compostos, os fármacos e resíduos de produtos de cuidado pessoal (GOODMAN et al., 2017; KHATIKARN et al., 2018; GOMAA, 2018; ALJUHANI et al., 2019; LI, 2019; XIN et al., 2019b, 2019; HANIF et al., 2020; PAUL et al., 2020; CORRÊA et al., 2021; MILANOVIĆ et al., 2021; PAROLINI et al., 2021).

Parte significativa dos fármacos e produtos de cuidado pessoal, após o uso ou ingestão, por seres humanos ou animais, é excretada/descartada e conseqüentemente destinada ao esgoto doméstico (KASONGA et al., 2021). Aliado a isso, os sistemas convencionais de tratamento de esgotos são ineficientes na remoção destes compostos, principalmente dos que apresentam maior polaridade, sendo essa a principal rota e causa de sua presença em águas superficiais (AHMAD et al., 2022; CHEN; LIN; ZHUANG, 2022; MORIN-CRINI et al., 2022).

Dentre os fármacos comumente encontrados nos mananciais superficiais, assumem notável relevância, pelo grande consumo no Brasil o hormônio 17β -estradiol – E2 [(8R,9S,13S,14S,17S) - 13- methyl6,7,8,9,11,12,14,15,16,17- decahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,17-diol] e o anti-inflamatório Diclofenaco – DCF [Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzeno acético)]. O E2 pertence à classe dos estrogênios, naturalmente produzido pelo sistema reprodutivo masculino e feminino, que também é sintetizado em grande escala e comercializado

como medicamento empregado principalmente em terapias contraceptivas, de reposição hormonal e promotoras de crescimento em animais (SOUZA et al., 2018). A ingestão indiscriminada de E2, já foi relatada por pesquisas como causadora de redução da produção de espermatozoides, bem como do aumento significativo da probabilidade do desenvolvimento de câncer de mama (LI et al., 2020a; RECHSTEINER et al., 2020).

O DCF por sua vez, é um anti-inflamatório não esteroideal utilizado no tratamento de patologias anti-inflamatórias, antirreumáticas, analgésicas e antipiréticas, cujo consumo indiscriminado pode gerar no ser humano reações dermatológicas, irritação gastrointestinal, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação e asma (LONAPPAN et al., 2016; PIERCARLO, 2018; BONNEFILLE et al., 2018; GOMAA, 2018; ALJUHANI et al., 2019; ATZENI; FRANCESCO; SATHISHKUMAR et al., 2020a).

Dentre os produtos de cuidado pessoal, o Triclosan - TRC ($C_{12}H_7Cl_3O_2$) é um bactericida presente em sabonetes, hidratantes, cremes dentais e cosméticos, consumido em grande escala e vêm recebendo grande atenção da comunidade científica devido à sua presença em mananciais de abastecimento (LINDSTRÖM et al., 2002; KOOKANA; YING; WALLER, 2011; MONTAGNER et al., 2014a; WANG; KELLY, 2017b; FILIPPE, 2018; XU et al., 2019; LEE et al., 2019a; CHATURVEDI et al., 2021; KASONGA et al., 2021). O contato e/ou ingestão de TRC está associado diretamente com diversos problemas de saúde como inflamação e geração de risco carcinogênico ao trato intestinal e renal, bem como potencial de geração de bactérias super-resistentes (WEBER et al., 2022b; ZHANG et al., 2022a).

A situação torna-se ainda mais agravante, uma vez que várias pesquisas têm mostrado que a tecnologia de tratamento convencional de águas por ciclo completo, empregada na maioria das estações de tratamento de água – ETAs no Brasil, composta pelas etapas de coagulação química, floculação, sedimentação/flotação e filtração, não é capaz de, efetivamente, remover estes contaminantes, de forma a assegurar a saúde pública (AVILA, 2022; FUKUMOTO et al., 2022). Isso ocorre, principalmente devido a características como pequena massa molecular, baixa hidrofobicidade, por apresentarem-se em geral, na forma dissolvida, além de dificuldades técnicas e financeiras para viabilização de análises e implantação de um programa sistemático de monitoramento e controle dos mananciais destinados ao abastecimento (YOON et al., 2004; BODZEK; DUDZIAK, 2006; RIGOBELLO et al., 2020; FUKUMOTO, 2020; AVILA, 2022).

Diante desse cenário, visando proteger a saúde da população dos riscos inerentes ao consumo de água o Ministério da Saúde instituiu por meio da Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), que altera o anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº5 de 2017 (BRASIL, 2017), os valores máximos permitidos – VMP de concentrações residuais de diversos contaminantes na água após o tratamento. Todavia, ainda existem uma série de contaminantes emergentes como E2, DCF e TRC, que apesar de serem citados pela *United States Environmental Protection Agency* – USEPA, como compostos candidatos à serem incluídos em futuras regulações, por gerarem estado de alerta devido aos seus potenciais riscos à saúde, ainda não estão oficialmente regulamentados por nenhuma legislação nacional ou internacional, de potabilidade de águas para consumo (USEPA, 2022).

Desta forma, constitui-se como desafio a produção de água tratada com qualidade que seja segura para o consumo da população, utilizando técnicas/processos de tratamento complementares ao ciclo completo que sejam capazes de remover contaminantes emergentes, como os deste estudo, de maneira eficaz. Dentre as várias tecnologias empregadas como barreira complementar, seja como pré ou pós-tratamento, tem-se à adsorção que é frequentemente utilizada devido à sua elevada eficácia e simplicidade de aplicação em escala real, especialmente quando empregado o adsorvedor na forma pulverizada (MORENO-CASTILLA, 2004; LLADÓ et al., 2015; SEO; JHUNG, 2016; JIANG et al., 2018; VIOTTI et al., 2019; RIWISWARA et al., 2020; BHADRA; CHO et al., 2021; AVILA, 2022; FUKUMOTO et al., 2022).

Apesar da elevada eficiência dos adsorvedores pulverizados, sua limitada aplicação está associada a custos elevados e impossibilidade de reutilização, uma vez que após o seu uso, este é incorporado ao lodo gerado na etapa de sedimentação. Desta forma, a tentativa de inserção da recuperação e reutilização do adsorvedor no tratamento de águas pode conduzir ao desenvolvimento de uma alternativa técnica que assegure a qualidade da água para consumo humano, além de ser de grande interesse econômico e ambiental (BENHAMED et al., 2016; AVILA, 2022).

Além disso, existem diversos desafios operacionais, analíticos e tecnológicos em pequena e grande escala envolvidos na reutilização de adsorvedores, dentre eles têm-se separação/recuperação do adsorvedor incorporado no lodo da ETA e o emprego de técnicas eficientes e sustentáveis de dessorção dos analitos adsorvidos no material (ASTUTI et al., 2019; AVILA, 2022). Para que isso seja possível, uma das principais linhas de estudo consiste na realização de alterações na composição superficial e propriedades dos adsorvedores, como a

magnetização com nanopartículas, a fim de possibilitar sua separação/recuperação do lodo (SALEH; TUZEN; SARI, 2017; ALTINTIG et al., 2018; ASTUTI et al., 2019; FRÖHLICH; FOLETTI; DOTTO, 2019; AZAM et al., 2020; LEKOTA et al., 2020; LI et al., 2020b; NOGUEIRA et al., 2019, 2020)

Considerando o cenário exposto, fica evidente a relevância da realização de estudos acerca das potencialidades e limitações do emprego de adsorvedores magnetizados no tratamento de água associados à técnica de tratamento por ciclo completo, visando a remoção de fármacos e resíduos de produtos de cuidado pessoal da água de abastecimento, de forma a produzir água com qualidade adequada para o consumo humano, bem como a avaliação da sua capacidade de recuperação visando sua reutilização.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do emprego de adsorvedores pulverizados magnetizados (Carvão Ativado – CAP e Zeólita - ZEO) na adsorção e dessorção dos contaminantes estudados (17 β -Estradiol – E2, Diclofenaco - DCF e Triclosan – TRC), como processo complementar ao tratamento de águas para abastecimento por ciclo completo, em escala de bancada, visando sua reutilização.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método cromatográfico de análise quali-quantitativa dos contaminantes estudados;
- Avaliar a eficiência de adsorção e dessorção e definir o adsorvedor magnetizado selecionado– AMS, seguida de sua caracterização;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo com e sem associação da adsorção com AMS;
- Avaliar de forma prospectiva as eficiências de:
 - Recuperação magnética do AMS incorporado ao lodo em bateladas;
 - Dessorção dos analitos de interesse do AMS recuperado;
 - Recuperação do solvente empregado na dessorção;
 - Reutilização do AMS recuperado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM MANANCIAS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

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

Dentre as esferas ambientais nas quais esses compostos acabam tendo como destino, encontram-se os corpos hídricos. No Brasil, a presença de substâncias no ambiente aquático ocorre direta ou indiretamente devido às diversas atividades antrópicas como a ineficiente gestão dos resíduos sólidos, tratamento ineficiente ou até mesmo inexistente de esgotos domésticos e industriais, antes de serem enviados para os corpos receptores (REICHERT et al., 2020).

A maioria desses contaminantes quando 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 diversos prejuízos à saúde humana, tornando-os candidatos para futuras legislações em função dos avanços científicos acerca de sua toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção do público e dados de ocorrência em vários compartimentos ambientais.

Tomando como base a definição de USGS (2002) e USEPA (2003), fica evidente a enorme quantidade de substâncias que podem se enquadrar no grupo de “contaminantes emergentes”, envolvendo compostos presentes em produtos de higiene pessoal, farmacêuticos, agrícolas, industriais, além de microrganismos e algumas toxinas algais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

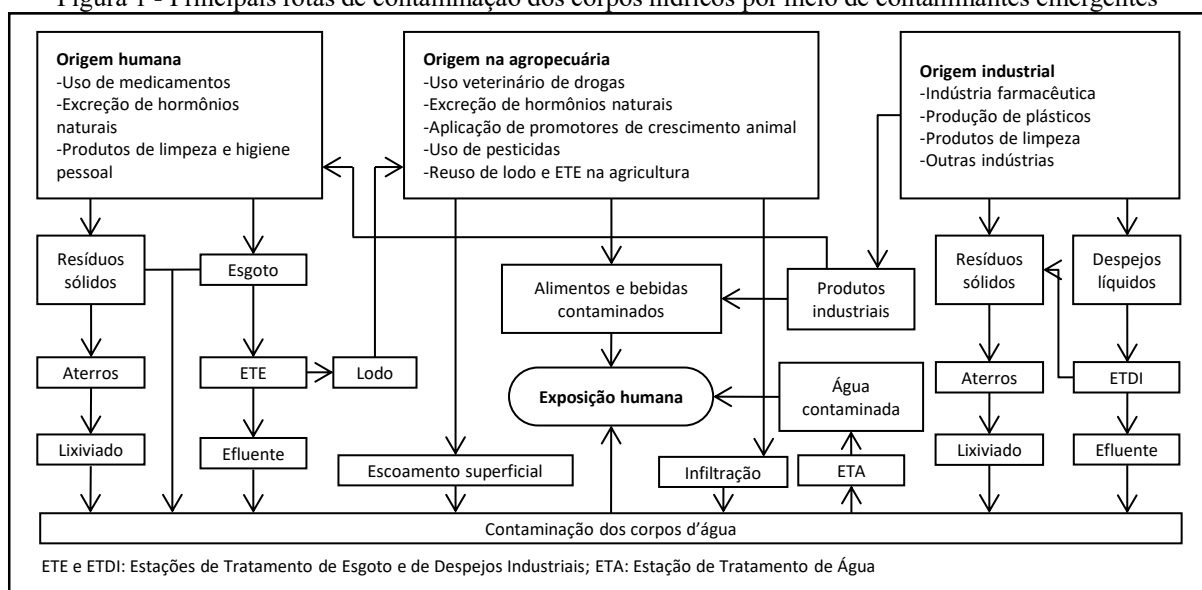
A presença de contaminantes emergentes vem sendo investigada desde a década de 1970. Um dos trabalhos pioneiros realizados na época foi o de Garrison et al. (1976) que

detectaram a presença de medicamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias, e indicavam que estes poderiam atingir os corpos hídricos e consequentemente, devido a sua estabilidade ambiental as águas de consumo humano (TAMBOSI, 2008).

Lindqvist *et. al.* (2005) realizaram um estudo de avaliação da eficiência de ETEs da Finlândia quanto à remoção dos fármacos bupropeno, naproxeno, cetoprofeno, diclofenaco e bezafibrato e verificou que as melhores remoções ocorreram com ibuprofeno, atingindo 92 % em média, e as mais baixas com Diclofenaco – DCF 26% em média. Além disso, foram encontrados fármacos com concentrações menores que as do efluente das ETEs nos corpos hídricos à jusante dos pontos de lançamento, os autores atribuíram a redução das concentrações principalmente ao fator de diluição, não relatando consideráveis degradações dos compostos no ambiente.

A Figura 1 apresenta as principais fontes e rotas de contaminação dos corpos hídricos por contaminantes emergentes.

Figura 1 - Principais rotas de contaminação dos corpos hídricos por meio de contaminantes emergentes



Fonte: Adaptado de Aquino et al., (2013)

Geralmente, os contaminantes emergentes quando presentes nos mananciais se encontram em concentrações da ordem de grandeza de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Todavia, apesar das baixas concentrações eles não são facilmente degradados no meio ambiente e podem ter caráter bioacumulativo, 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 (MIERZWA et al., 2009).

Inúmeras pesquisas, nacionais e internacionais, têm relatado a presença de contaminantes emergentes em corpos hídricos nos últimos anos, inclusive os aplicados neste estudo, o 17 β -estradiol – E2, Diclofenaco – DCF e Triclosan - TRC. De maneira quase unânime, a literatura indica que o crescimento das fontes de emissão destes compostos, é decorrente do aumento da comercialização de medicamentos de uso humano e animal (LINDHOLM-LEHTO et al., 2016; DOS SANTOS et al., 2016; HASSANI et al., 2016; FORBES, 2016; NAZARI; SUJA, 2016; KELLY, 2017; DASO; OKONKWO, 2017; BONNE et al., 2018; BONNEFILLE et al., 2018; MONTASERI PRAVEENA et al., 2018; DAS SARKAR et al., 2020; HANIF et al., 2020; LIU et al., 2020b; RECHSTEINER et al., 2020; SATHISHKUMAR et al., 2020b; CORRÊA et al., 2021; MILANOVIĆ et al., 2021; LIANG et al., 2022; WANG et al., 2022b).

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 17 α - etinilestradiol - EE2, advêm predominantemente de esgoto sanitário. Os autores complementam que o E2 já foi detectado em água bruta com concentrações variando de 0,6 a 6806,9 ng L⁻¹, como também na água tratada com concentrações na faixa de e 4,4 a 43,5 ng L⁻¹. Já o EE2 apresentou concentrações de 0,29 a 4390,0 ng L⁻¹ e de 4,60 a 623,0 ng L⁻¹ na água bruta e tratada, respectivamente.

Ternes (1998) relatou a presença 150 ng L⁻¹ de DCF em água superficial na Alemanha; Weigel et. al., (2002) de 6,2 ng L⁻¹ no Mar do Norte na costa alemã e Huang et al., (2011) de 94 ng L⁻¹ em água superficial na China. Além disso, Heberer (2002) relata a presença de diclofenaco em água de torneira para consumo humano na cidade de Berlim na concentração de 10 ng L⁻¹.

Reichert et al., (2020) realizou um monitoramento de TRC em rios do sul do Brasil, e detectou sua presença em concentrações variando de 50,3 a 788,8 ng L⁻¹. Liang *et al.*, (2022), avaliou a presença de TRC no lago Taihu na China, e constatou que devido ao despejo de efluentes das cidades próximas ao lago houve a detecção do composto em concentrações variando de 0,5 a 102 ng L⁻¹. Ademais, Das Sarkar *et al.*, (2020) verificou a presença de TRC em peixes e na água do rio Torsa na Índia, com concentrações de até 184 ng L⁻¹ na água e 430,8 μ g kg⁻¹ nos peixes, indicando que o composto pode ser consumido por outros animais, incluindo o ser humano por meio da cadeia alimentar.

3.1.1 Fármacos – Hormônios e Anti-inflamatórios

Os compostos farmacêuticos podem ser classificados como quimioterápicos, contraceptivos, antibióticos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antidepressivos, anticonvulsivantes, entre outros. Dentre estes, encontram-se os contaminantes empregados nesse estudo o 17β -estradiol – E2 hormônio usado principalmente como contraceptivo e o Diclofenaco – DCF, um anti-inflamatório.

Inicialmente, se tratando dos hormônios, eles consistem em compostos químicos produzidas e secretadas pelas glândulas endócrinas e responsáveis pela comunicação entre diferentes tipos de células, são geralmente utilizados pelo ser humano em pílulas anticoncepcionais e em terapias de reposição hormonal (TONUCCI, 2014).

Os hormônios são divididos em duas classes principais, os esteroides são provenientes de fontes naturais, como o ser humano e os vegetais, que apresentam o maior potencial ativo, e os sintéticos, produzidos sinteticamente por indústrias farmacêuticas, como o 17α - etinilestradiol (GHISELLI; JARDIM, 2007; LIMPO et al., 2010).

Os estrogênios sintéticos, encontrados em produtos farmacêuticos, consistem em esteroides cujas estruturas químicas foram modificadas para atendimento de uma necessidade médica específica, sendo principalmente usados como terapias de reposição hormonal e tratamento de neoplasias (RAIMUNDO, 2011). Ademais, os estrogênios naturais, como o E2, são conhecidos como hormônios femininos, pois determinam as características femininas e controlam os ciclos reprodutivos da mulher (NAZARI; SUJA, 2016). Além disso, eles fazem parte de um grupo de vários hormônios lipossolúveis produzidos, principalmente, nos ovários, sendo o E2 é o estrogênio mais produzido e o mais potente dentre todos (ROBERTO; LIMA; TONUCCI, 2017).

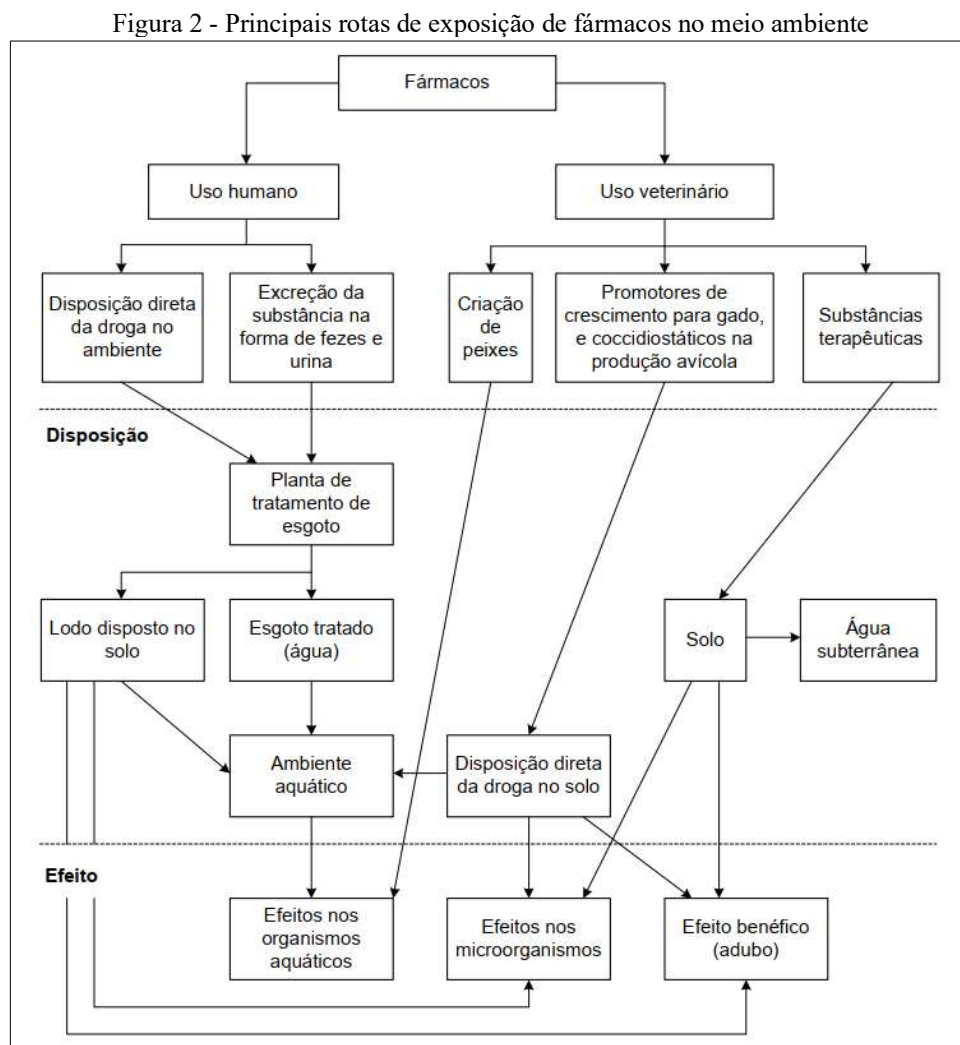
Já se tratando dos anti-inflamatórios, eles consistem numa das classes de fármacos mais difundidas em todo mundo, utilizados no tratamento da dor aguda e crônica decorrente de processo inflamatório, por meio de ação anti-inflamatória, analgésica e antipirética (DA SILVA; MENDONÇA; PARTATA, 2014). Os anti-inflamatórios não esteroides, como o DCF podem ser empregados no tratamento de inflamação, dor e edema, osteoartrites, artrite reumatoide e distúrbios músculo-esqueléticos. O grande consumo destes pela população se dá principalmente pela grande facilidade de acesso ao fármaco, uma vez que é vendido sem necessidade de receita médica (SILVA et al., 2019).

Os fármacos, como o DCF e o E2, são administrados topicamente (inalação e aplicação na pele), internamente (administração oral), ou parentalmente (injeções e infusões), seja nos

domicílios, hospitais ou clínicas. Após uso, as moléculas dos princípios ativos são distribuídas e parcialmente metabolizadas pelo organismo, e as concentrações sobressalentes excretadas, principalmente pelas fezes e urina, em quantidades variadas, que acabam tendo como destino as Estações de Tratamento de Esgoto – ETEs (RIGOBELLO et al., 2020).

No Brasil a grande maioria das ETEs são projetadas visando a remoção principalmente de matéria orgânica, não contando com processos complementares de tratamento que sejam capazes de remover microcontaminantes, fazendo assim, com que o destino final desses compostos seja o corpo hídrico de lançamento dos efluentes (RIGOBELLO, 2012).

Ademais, vale ressaltar que apesar desta ser a principal rota responsável pela ocorrência destes compostos em mananciais superficiais, existem várias outras rotas possíveis para ocorrência de fármacos no ambiente aquático. Tambosi (2008), indica as principais vias de exposição ao ambiente para os fármacos, conforme apresenta a Figura 2.



Fonte: Tambosi (2008)

A principal preocupação ambiental da presença de fármacos está relacionada com algumas de suas propriedades intrínsecas, como lipofilicidade, baixa volatilidade e baixa biodegradabilidade, conferindo a eles grande potencial de bioacumulação e persistência no meio ambiente. Ademais, da parcela dos fármacos que atingem o meio ambiente somente alguns são química e/ou biologicamente degradados, cerca de 50% a 90% da concentração dos compostos lançados persiste inalterada (BATLOUNI, 2010; SANDOVAL et al., 2017).

Muitos estudos atualmente indicam o aumento da presença destes compostos nos corpos hídricos, todavia apesar de o aumento populacional associado ao desenvolvimento de consumo da sociedade serem fatores chaves para esse fenômeno, o recente desenvolvimento tecnológico de técnicas analíticas avançadas, capazes de determinar a presença destes mesmo em baixas concentrações, também têm papel fundamental nesse cenário (WANG et al., 2019).

3.1.1.1 17 β -Estradiol – E2

O 17 β -estradiol – E2, é um estrogênio natural que 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 de proliferação e crescimento nos órgãos do trato reprodutivo, bem como pode ativar o desenvolvimento do endométrio do útero e influenciar na libido (LIU et al., 2020b).

Devido às diversas transformações que os hormônios podem sofrer nos organismos humano e animal, o E2 é rapidamente metabolizado à estrona, que pode ainda ser convertida em estriol, seu principal subproduto de excreção (NUNES; VIEIRA, 2010; VERBINNEN; WANG; NDUNGU; WANG, 2016; CORRÊA et al., 2021).

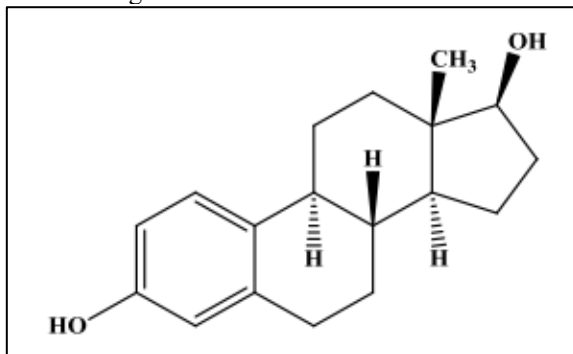
O E2 é um sólido cristalino de cor branca, com fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂ e CAS 50-28-2. A fórmula estrutural do 17 β -estradiol está ilustrada na Figura 3 e as características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1.

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.

A forma, o tempo de exposição e a concentração dos hormônios podem influenciar diretamente nos efeitos causados, que são vários tanto para homens quanto mulheres como: menor contagem de espermatozoides, potencial geração de câncer de próstata e mama, efeitos nocivos aos sistemas reprodutivos masculinos e femininos, alterações na tireoide e

metabolismo além de efeitos relacionados a obesidade (KUSTER et al., 2009; LIU et al., 2020b; RECHSTEINER et al., 2020).

Figura 3 - Fórmula estrutural do E2



Fonte: Cais (2016)

Tabela 1 - Características físico-químicas do E2

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 27°C)	3,90
Coefficiente de partição octanol-água – K _{ow}	4,01
Peso molecular (g mol ⁻¹)	272,4
Pressão de vapor (mm Hg, 20°C)	6,38 10 ⁻⁹
pKa (constante de dissociação)	10,4

Fonte: PUBCHEM (2019)

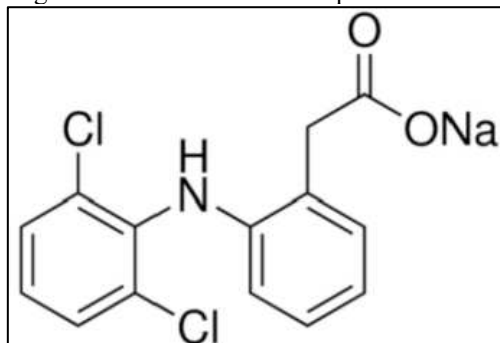
No Brasil, o E2 foi já detectado no afluente de uma ETA convencional bem como em águas de abastecimento, com concentrações que variam de 0,78 a 3, ng L⁻¹ (DUARTE, 2009; PEREIRA, 2011; REICHERT et al., 2020)

3.1.1.2 Diclofenaco

O Diclofenaco - DCF, é um anti-inflamatório não esteroide amplamente empregado no tratamento de dores e inflamações, principalmente em casos específicos como artrite reumatoide, osteoartrites tendinites e dores pós-operatórias (WEIGEL; KUHLMANN; HUHNERFUSS, 2002; GOMAA, 2018;). Pode ser encontrado comercialmente principalmente na forma de DCF sódico. Anti-inflamatórios como o DCF por não necessitarem de prescrição médica acabam sendo utilizados de maneira indiscriminada pela população, o que de maneira direta ocasiona o aumento da probabilidade de ser encontrado em corpos d'água, que por sua vez podem empregados no abastecimento público (RIGOBELLO et al., 2020).

A fórmula estrutural química do DCF está apresentada na Figura 4, e suas propriedades físico-químicas na Tabela 2.

Figura 4 - Fórmula estrutural química do DCF



Fonte: Pubchem (2022)

Tabela 2 - Características físico-químicas do DCF

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NaO ₂
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	50000
Coefficiente de partição octanol-água – Kow	4,51
Massa molecular (g mol ⁻¹)	318,13
Pressão de vapor (mm Hg, 25 °C)	6,14 10 ⁻⁸
pKa (constante de dissociação)	4,15

Fonte: Pubchem (2022)

Os efeitos nocivos gerados pela exposição, mesmo que em pequenas concentrações, mas contínua de DCF são adversos, dentre eles encontram-se reações dermatológicas como dermatites, irritação gastrointestinal, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação e asma. Além disso, o DCF é potencialmente tóxico para o meio ambiente não sendo recomendado o descarte na rede de esgotos, em corpos hídricos ou no solo (WEIGEL; KUHLMANN; HUHNERFUSS, 2002; SATHISHKUMAR et al., 2020a).

As “doses terapêuticas” são dosagens determinadas para estimar os riscos que os fármacos podem causar na saúde do homem, pela a exposição inadequada, ou seja consumo deste sem haver nenhuma patologia a ser tratada, visando propor valores de referência (RIGOBELLO, 2012). WEBB *et al.*, (2003) realizaram uma estimativa da quantidade e dos potenciais efeitos da presença de DCF em água para consumo humano, comparando valores de doses terapêuticas diárias com concentrações de DCF encontradas na água potável, e

verificaram que o ser humano ingere em média 12 ng L^{-1} de DCF, tomando como base o consumo médio de $2,5 \text{ L d}^{-1}$, sendo a dose terapêutica média de 25 mg d^{-1} .

A concentração de fármacos encontrada em água potável geralmente é menor que os valores de dose terapêutica, entretanto, a investigação dos efeitos toxicológicos dos fármacos não pode ser ignorada, sendo necessária a realização de estudos a longo prazo referentes à exposição humana indireta em baixas concentrações destes e de seus metabólitos (RIGOBELLO et al., 2020).

3.1.2 Resíduos de Produtos de cuidado pessoal

Resíduos de Produtos de cuidado pessoal – RPCP é um termo usado para designar compostos contidos em produtos de saúde e beleza, utilizados diariamente por quase a totalidade da população e que são comercializados no mundo todo em grande escala sem necessidade de receita médica. A gama de produtos comercializados que podem conter RPCP é enorme, sendo os principais sabonetes, loções, cosméticos, protetores solares, desinfetantes dentre outros. Além, disso os RPCP podem ser desreguladores endócrinos, parabenos ou fungicidas como o Triclosan -TRC, empregado nesse estudo (FILIPPE, 2018; ARAUJO, 2020; RUSZCZYK, 2021).

Ademais, diferentes dos fármacos os RPCP na maioria das vezes são compostos de uso externo, não sendo ingeridos e conseqüentemente podem ser removidos facilmente por lavagem. Desta forma, uma grande quantidade destes acaba sendo liberada, no esgoto doméstico, principalmente em sua estrutura química original. Todavia, vale ressaltar que existem casos em que pode ocorrer absorção deste pela pele, que podem ser metabolizados, sendo excretados posteriormente pela urina na forma de subprodutos ainda mais tóxicos e ambientalmente reativos que os compostos originais (GOODMAN et al., 2017; FILIPPE, 2018; ARAUJO, 2020; LIU et al., 2020b; RUSZCZYK, 2021)

Como os RPCP são utilizados em grande escala sua presença, em mananciais superficiais principalmente, vem recebendo grande atenção da comunidade científica (LINDSTRÖM et al., 2002; KOOKANA; YING; WALLER, 2011; MONTAGNER et al., 2014a; WANG; KELLY, 2017b; FILIPPE, 2018; XU et al., 2019; LEE et al., 2019a; CHATURVEDI et al., 2021; KASONGA et al., 2021). Isso ocorre principalmente devido ao seu potencial toxicológico por não se degradarem facilmente (ambientalmente persistentes) gerando um grande risco de bioacumulação em decorrência do seu caráter lipofílico ($\log K_{ow}$ superior a 3,5) (FIGUEIREDO et al., 2016; FILIPPE, 2018).

3.1.2.1 Triclosan

Dentre os RPCP mais empregados em produtos de higiene encontra-se o bactericida Triclosan – TRC. Conhecido comercialmente como Irgasan, o TRC está presente em presente em sabonetes, hidratantes, cremes dentais e cosméticos. Consiste numa agente antimicrobiano eficaz na inativação de bactérias gram-positivas e negativas, fungos e bolores de característica não volátil, praticamente insolúvel em água (MONTAGNER et al., 2014a; RUSZCZYK, 2021).

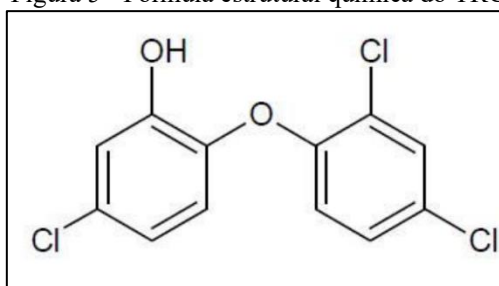
Por ser estável e praticamente insolúvel em águas uma das principais preocupações com a presença de TRC no meio ambiente se dá por sua capacidade de absorver radiação solar, podendo em longos períodos de exposição sofrer fotodegradação gerando subprodutos clorados e dioxinas (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

O uso de TRC em produtos é regulado no Brasil pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A Resolução de Diretoria Colegiada – RDC 29/2021 indica que a concentração máxima de TRC permitida em produtos de higiene e cuidados pessoais é de 0,3 % em massa, mas pode chegar a 1 % em sabonetes para profilaxia cirúrgica (ANVISA, 2021).

Essas concentrações estão de acordo com a Diretiva da União Europeia 76/768/CEE, de 1976, e suas emendas subsequentes (CEE, 1976). Ademais, nos Estados Unidos, há regulamentação pela *Environmental Protection Agency*, para o uso como pesticida e pela *Food and Drug Administration* (FDA) em produtos para uso pessoal (EPA, 2008; FDA, 2020).

A fórmula estrutural do TRC está ilustrada na Figura 5 e características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 5 - Fórmula estrutural química do TRC



Fonte: Kliegman et al., (2013)

Tabela 3 - Características físico-químicas do TRC

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂

Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 20°C)	10,0
Coefficiente de partição octanol-água – K _{ow}	4,76
Peso molecular (g mol ⁻¹)	289,54
Pressão de vapor (mm Hg, 20°C)	4,6 10 ⁻⁶
pKa (constante de dissociação)	7,9

Fonte: Pubchem (2022)

Diversas pesquisas têm avaliado a toxicidade de TRC em vários organismos, incluindo algas, invertebrados, anfíbios, peixes, aves e mamíferos, principalmente devido à sua similaridade química estrutural com contaminantes altamente tóxicos, tais como as dioxinas e bisfenol-A (KHATIKARN et al., 2018; NAG; DAS SARKAR; MANNA, 2018; ZHANG et al., 2019; LI, 2019; XIN et al., 2019b, 2019a; PAUL et al., 2020; SUN et al., 2020; PAROLINI et al., 2021; DING et al., 2022). Ademais, é importante ressaltar que a preocupação acerca do consumo de TRC aumentou significativamente nos últimos anos uma vez que sua presença foi identificada em leite materno (BEVER et al., 2018a, 2018b; RAZMKHAH et al., 2018; LI et al., 2022).

3.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO

A água bruta pode conter uma enorme gama de impurezas como partículas em suspensão, coloidais, elementos químicos diversos (orgânicos e inorgânicos), substâncias húmicas, bactérias, algas e outros microrganismos. A presença de tais impurezas, seja de maneira isolada ou em conjunto, podem tornar a água imprópria para consumo humano (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Dentre estas, encontram-se os contaminantes emergentes. Para se obter uma adequada remoção destes, podem ser empregados diversos tipos de tratamento, que variam principalmente em função da qualidade da água bruta disponível e da qualidade final desejada após o tratamento.

Desta forma, escolha da técnica ou da combinação de processos está condicionada a diversos fatores, sendo essencial o conhecimento das características da água bruta, da disponibilidade de estudos de tratabilidade e das condições socioeconômicas da cidade (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Segundo os autores, os processos de tratamento de água podem ser classificados em duas categorias:

- os que dependem de separação de fase, para retenção dos contaminantes, como coagulação, floculação, sedimentação, filtração em meio granular ou membranas e adsorção o que requer a adoção de procedimentos regulares de limpeza e substituição de consumíveis como filtros, carvão ativado e membranas;
- os que dependem de reação química visando a degradação ou oxidação dos contaminantes, como oxidação avançada com radiação ultravioleta ou peróxido de hidrogênio, ozonização, aplicação de dióxido de cloro e cloro, entre outros, que apesar de dispensarem os procedimentos regulares de limpeza e substituição, podem acarretar a formação de subprodutos, potencialmente prejudiciais à saúde.

Sendo assim, a água bruta deve passar pelo tratamento adequado em uma Estação de Tratamento de Água – ETA, de modo a produzir água com qualidade adequada para consumo humano. As ETAs foram concebidas visando eliminar quaisquer riscos à saúde oriundos de contaminantes presentes nos mananciais de abastecimento (RICHTER, 2009; SECKLER, 2017; SILVEIRA, 2012a).

Deste modo, 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 às legislações vigentes, que no Brasil é regulamentada pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; DI BERNARDO; DANTAS, 2017; BRASIL, 2021).

Além disso, no Brasil, a grande maioria das ETAs, utilizam o tratamento por ciclo completo, que consiste numa sucessão de barreiras de remoção físico-química de materiais particulados compostas pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

A preocupação acerca da presença de contaminantes emergentes nos mananciais e a eficiência dos tratamentos empregados, principalmente o de ciclo completo, em sua remoção não é recente. Scott em (1995), já apresentava um resumo das etapas de tratamento empregadas em função das diferentes condições de qualidade da água na como apresenta a Tabela 4.

Tabela 4 – Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.	
Qualidade da água	Etapas de tratamento
Limpa, não poluída	Desinfecção

Não poluída; presença de sólidos suspensos	Filtração → Desinfecção
Coloides em pequenas concentrações	Coagulação → Filtração → Desinfecção
Coloides em altas concentrações	Coagulação → Floculação → Decantação → Filtração → Desinfecção
Poluentes Orgânicos	Coagulação (adsorção)* → Floculação → Decantação (oxidação)* → Filtração (oxidação, adsorção)* → Desinfecção

*técnicas alternativas ou auxiliares
 Fonte: Adaptado de SCOTT (1995).

Analisando a Tabela 4 pode-se concluir que a remoção de microcontaminantes, só ocorre de maneira eficiente com a associação de tratamento complementar ao ciclo completo.

Processos como adsorção e oxidação são os mais comumente empregados, entretanto, novas tecnologias como Separação por membranas e Processos Oxidativos Avançados – POA, também estudados na remoção destes compostos (VON GUNTEN, 2018; GUERRA-RODRÍGUEZ et al., 2018; HAGESTEIJN; JIANG; LADEWIG, 2018; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; KINGSBURY et al., 2018; LUO; ABDU; WESSLING, 2018; MIKLOS et al., 2018; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; BABU et al., 2019; CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2019; PAWLOWSKI; CRESPO; VELIZAROV, 2019).

Apesar de Parsons e Jefferson (2006), indicarem a ozonização e POA para tratamento de microcontaminantes, LIMA et al., (2017) afirmam que tais tecnologias além de onerosas são complexas, necessitando de operadores qualificados, fazendo assim com que sua aplicação em escala real em ETAs no Brasil, ainda seja uma realidade distante.

A Tabela 5 apresenta um panorama resumido das principais técnicas de tratamento e os respectivos percentuais de remoção obtidos para remoção de microcontaminantes.

Tabela 5 – Panorama das principais técnicas de tratamento empregadas e os percentuais estimados de remoção de microcontaminantes

Técnica de tratamento	Composto estudado	Porcentagem de remoção	Referências
-----------------------	-------------------	------------------------	-------------

	E2 e 17 α -etinilestradiol - EE2	0 % de remoção para EE2 e 2 % de remoção para E2	Yoon et al.,(2004)
Ciclo Completo	E2	16 %	Bodzek e Dudziak (2006)
	DCF	11,2 %	Fukumoto (2020)
	TRC	0 %	Rigobello (2012)
Filtração em Membranas	E2	>94 %	Heo et al., (2012); Liao et al., (2020)
	DCF	>90 %	Lima (2013)
	TRC	61 %	Vergili (2013)
	TRC	82,1 %	Ogutverici et al.,(2016)
CAP	E2	>90 %	Chtourou et al., (2018)
	E2	>97%	Peres (2011) e Westerhoff et al., (2005)
	E2	15 – 33%	Lima (2013)
	DCF	99,7 %	Fukumoto (2020)
Oxidação	DCF	100 %	Pimenta (2019)
	E2	>99%	Murugananthan et al., (2007); Pereira et al., (2013) e Schenck et al., (2012)
	DCF	>80 %	Jabbari; Eslami e Mahmoudian (2020) e Aldeguer Esquerdo et al., (2021)
	TRC	100 %	Orhon et al.,(2017)

Fonte: Autor (2023)

3.2.1 Tratamento de águas para abastecimento pela técnica de ciclo completo

Como comentando previamente, a técnica de tratamento de água para fins potáveis amplamente empregada no Brasil é a de ciclo completo, capaz de realizar a remoção físico-química de impurezas através das etapas de coagulação, floculação, sedimentação/flotação, filtração e desinfecção, com comprovada eficiência na remoção de material particulado (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Na maioria das ETAs, a primeira etapa do tratamento por ciclo completo consiste na coagulação química, onde o emprego de coagulantes altera a força iônica do meio. Os coagulantes geralmente empregados são sais de alumínio e ferro, como cloreto férrico, sulfato férrico, cloreto de polialumínio – PAC, sulfato de alumínio dentre outros. A coagulação ocorre em uma unidade de mistura rápida (hidráulica ou mecanizada), que gera um Gradiente de Mistura – G elevado, responsável pela dispersão do coagulante no meio líquido. O processo de coagulação é essencialmente rápido, em poucos segundos ocorre a conjugação entre coagulante, água e partículas, principalmente em virtude de dois fatores (LIBÂNIO, 2008; RICHTER, 2009; SECKLER, 2017; DI BERNARDO; DANTAS, 2017), sendo eles:

- Reação química do coagulante com a água formando espécies hidrolisadas. Estas reações estão intrinsicamente relacionadas com a concentração do metal e o pH do meio.
- Transporte físico das espécies hidrolisadas realizando o contato com as impurezas presentes na água. Esse transporte é muito rápido (décimos de segundos até 100s) dependendo da intensidade/forma de agitação, concepção da unidade de mistura além de diversas características da própria água como pH, temperatura, condutividade, concentração de impurezas dentre outros.

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

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

A decantação é a forma de separação física predominantemente empregada no Brasil. Nesta etapa, as partículas com densidade maior que da água por meio da ação da força da gravidade sofrem movimento descendente, promovendo a separação entre as fases líquida e sólida, na qual os flocos formados sedimentam e a água decanta, clarificando o meio líquido. Os decantadores convencionais consistem em grandes tanques retangulares com escoamento horizontal e podem dispor de placas planas ou módulos tubulares, aumentando a capacidade de sedimentação, sendo neste caso, denominados de decantadores de alta taxa (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

Por fim, a retenção das partículas coloidais, suspensas e microrganismos remanescentes deve ocorrer nas unidades de filtração pelo escoamento da água através de um meio poroso adequado que compõe os filtros. Nas ETAs do Brasil são empregados em geral, meios filtrantes de areia, podendo ou não ser acompanhados de uma camada de antracito (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). A etapa de filtração consiste geralmente na última

barreira de separação entre fase sólida e líquida. Desta forma, é considerada a etapa responsável pela produção de água que atenda aos requisitos estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), antes da desinfecção e ajuste de pH quando necessário.

3.2.2 Adsorção

O processo de adsorção consiste no fenômeno no qual quando duas fases imiscíveis, uma fluída e outra 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 adsorvedor. 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 adsorvedor (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Usualmente o adsorvedor 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, como por exemplo o carvão ativado granular – CAG. Ou em suspensões onde o contato ocorre por meio de aplicação de gradientes de velocidade, como no caso do carvão ativado pulverizado – CAP, ou zeólitas – ZEO, utilizados nesse estudo. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvedor, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorvedor mais eficientes tendem a ser partículas porosas com grande área superficial (BORBA et al., 2006).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvedor pela ação de diversos tipos de forças como, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças Van der Waals. Na maioria dos casos a adsorção ocorre quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvedor e a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Walls que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula.

O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvedor depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (DROGUETT, 1983).

A capacidade adsortiva do carvão ativado depende de fatores intrínsecos do adsorvedor, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, área superficial 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, 2006).

O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas, adsorção química e física, sendo a principal diferença a força adsorviva entre as fases. A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração (forças de Van der Waals) entre adsorvato e adsorvedor, são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio adsorvato com o meio em que ele se encontra, neste tipo de adsorção não há ligação química entre ambos, e a natureza do adsorvato se mantém inalterada. As forças de Van der Waals podem ter um longo alcance, contudo, são fracas. Esse tipo de adsorção é quase sempre reversível, dependendo intrinsecamente da interação eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido, sem alteração dos orbitais ou moleculares das espécies comprometidas.(DROGUETT, 1983; FERNANDES, 2005; FUKUMOTO, 2020).

Já na adsorção química, o adsorvato é fixado no adsorvedor através de ligações geralmente covalentes ou iônicas, na qual os elétrons ligados entre as moléculas do adsorvato e o sólido se reordenam e os respectivos orbitais mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido das ligações químicas comuns, covalentes ou iônicas; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais, neste caso as moléculas geralmente não são atraídas para qualquer local da superfície, mas sim somente para os pontos ativos. Na maioria das vezes a adsorção química é irreversível (FOUST et al., 1982; NOLL, 1991).

Na potabilização de água diversos tipos de materiais adsorvedores podem ser empregados, como as resinas de troca iônica, óxidos de metais, alumina ativada, com principal destaque no Brasil os CAGs e CAPs (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Diversos trabalhos confirmam a elevada eficiência do emprego de adsorção na remoção de microcontaminantes no tratamento de água (MORENO-CASTILLA, 2004; BELTRÁN et al., 2009; MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009; BEHERA; OH; PARK, 2010; RIGOBELLO, 2012; SOUZA, 2014; LLADÓ et al., 2015; BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; ROVANI et al., 2016; MENIAI, 2016; SHENG et al., 2016; SALEH; TUZEN; SARI, 2017; LIMA; TONUCCI, 2017; CHTOUROU et al., 2018; DE FRANCO et al., 2018; LAROUS; MOHD KHORI et al., 2018; PIMENTA, 2019; VIOTTI et al., 2019; FUKUMOTO, 2020; PIMENTA et al., 2020; TRIWISWARA et al., 2020; LIU et al., 2020a; KHORI et al., 2020;

ROBERTO; RUSZCZYK, 2021; ALDEGUER ESQUERDO et al., 2021; CHO et al., 2021; GRABOSKI et al., 2021; FUKUMOTO et al., 2022 e AVILA, 2022).

3.2.2.1 Carvão Ativado Pulverizado – CAP

Carvão ativado é um material carbonáceo, com alta porosidade, e o adsorvedor mais utilizado no tratamento de águas de abastecimento na remoção de compostos dissolvidos que causam sabor, odor, cor e toxicidade. Sua eficiência de adsorção geralmente está diretamente relacionada com origem do material empregado na produção (vegetal, animal, mineral) e do seu processo de ativação (física ou química), na qual os espaços entre as camadas cristalizadas do material se tornam livres, permitindo que vários compostos de carbono do carvão sejam liberados, criando os poros, que conferem uma alta área superficial permitindo maior contato entre adsorvedor e adsorvato (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; MOSLEH, 2022).

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização da matéria prima e a ativação. A carbonização consiste na decomposição térmica da matéria prima no processo de pirólise do material carbonáceo, com emprego de temperaturas acima de 500 °C, eliminando espécies não carbônicas produzindo uma massa de carbono fixa com uma estrutura porosa, geralmente após a pirólise a área superficial do carvão ativado é de algumas dezenas de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, na qual, a maioria dos poros ainda é fino e permanecem fechados (MOSLEH, 2022).

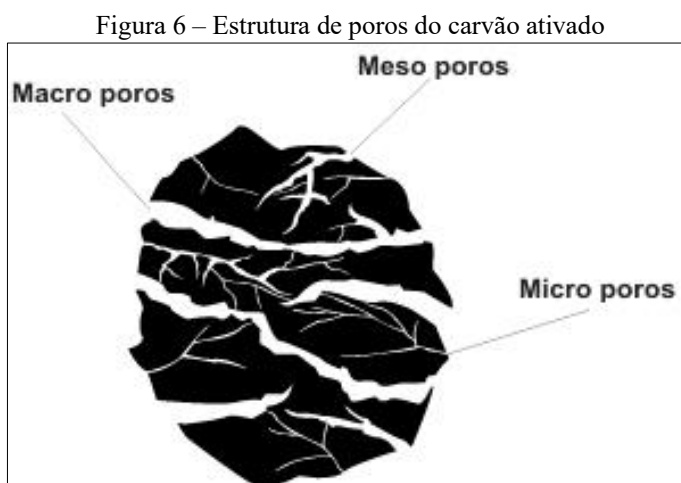
A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão e a criação de outros poros. É no processo de ativação que ocorre controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2001). De acordo com Borges et al., (2003) a ativação pode ser química ou física:

- Ativação química: consiste na impregnação de agentes ativantes como cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxidos de metais alcalinos no material ainda não carbonizado, com um aquecimento moderado entre 400 °C e 600 °C, no qual estes agentes proporcionarão a formação de ligações cruzadas, tornando o material menos propenso à volatilização quando aquecido à temperatura

elevada. Ocorre a ligação de valências livres das moléculas do adsorvedor no adsorvatos.

- Ativação física: consiste na reação do carvão com vapores de água, dióxido de carbono (CO_2), ou uma mistura destes dois gases a temperaturas acima dos $800\text{ }^\circ\text{C}$, após a carbonização, onde as moléculas se ligam fracamente ao adsorvedor, não alterando suas características físicas.

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, devido aos processos de ativação, uma vez ativado o carvão apresenta porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, como apresenta a Figura 6. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidades (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).



Fonte: Rodríguez-Reinoso (2001)

Segundo Harris et al., (2002) os poros do carvão ativado podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (maior que 50 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), microporos secundários (entre $0,8$ e 2 nm), e microporos primários (menor que $0,8\text{ nm}$), sendo que as ZEOs se enquadram entre meso e macroporos ($1,7\text{ nm}$ a 300 nm).

O carvão ativado é um substância inerte, que pode ser produzida a partir das mais diversas matérias primas, sendo os materiais mais comumente empregados na produção de carvão a madeira, casca de coco e turfa (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

O carvão ativado pulverizado – CAP geralmente é utilizado em ETAs na forma de suspensão, principalmente em locais onde há grande sazonalidade na qualidade da água, visto a possibilidade de aplicação somente em situações de risco e versatilidade na dosagem na

aplicação (ROSA, 2008). O CAP pode ser aplicado em quatro etapas, sendo as principais vantagens e desvantagens de cada uma delas segundo Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017):

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

O CAP é dosado na água de maneira contínua ou intermitente por via seca ou úmida na forma de suspensão. Esse adsorvedor, 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 (DUARTE, 2011).

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

- **Número de Iodo – NI:** Segundo a NBR 12073/199 consiste na quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão, quando a concentração de iodo no equilíbrio é de $2,5 \text{ g L}^{-1}$, dando um indicativo da quantidade de microporos;
- **Índice de Azul de Metileno – IAM:** Segundo a norma japonesa JIS K 1474/1991 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração residual é de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, dando um indicativo da quantidade de mesoporos;

No entanto, apesar da potencialidade dos CAPs no tratamento de água diversas pesquisas vêm investigado a aplicação de Zeólitas – ZEO na remoção de contaminantes emergentes. Diversos autores relatam que a aplicação de ZEO pode ser uma alternativa promissora devido sua estrutura porosa de grande área superficial (SHI et al., 2018; JIANG et al., 2018; HOSSEINI HASHEMI; ESLAMI; KARIMZADEH, 2019; PANDA et al., 2019; BELOVA, 2019; 2020b; LI et al., 2020a, 2019; LIU et al., 2018, 2020c; VAN DEN BERGH et al., 2020; NASSER ABDELHAMID; MATHEW, 2021).

3.2.2.2 Zeólitas Pulverizadas – ZEO

Zeólitas – ZEOs consistem numa classe de minerais descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que teve seu primeiro contato ao observar um mineral silicato que ao entrar em aquecimento começava a saltitar, daí vem a origem do termo, sendo que *zeo* vem do grego ferver e *lithos* significa pedra, isto é, pedra que ferve (SOARES, 2010).

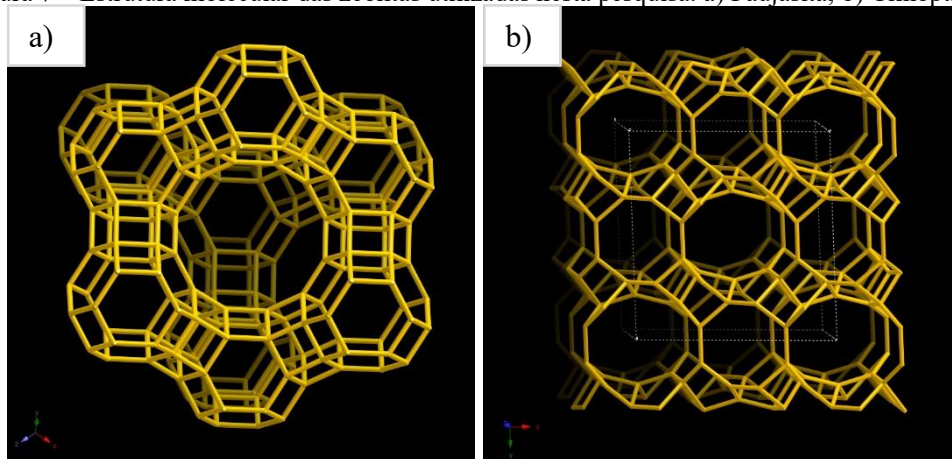
As ZEOs são classificadas como materiais sólidos porosos compostos de uma estrutura cristalina com canais e cavidades onde podem ser encontrados cátions de compensação, sais, moléculas de água e outros. Essas cavidades e/ou poros possuem diâmetros bem definidos que propiciam a entrada de moléculas no seu interior. Cada tipo ZEO possui uma estrutura cristalina bem definida, oriunda de interações tridimensionais complexas levam as mais diversas geometrias, que permitem que esse material possua grandes cavidades internas que podem atravessar todo o material (SHI et al., 2018; HOSSEINI HASHEMI; ESLAMI; KARIMZADEH, 2019; JIANG et al., 2018, 2020b; LI et al., 2020a, 2019; LIU et al., 2018, 2020c; PHUEKPHONG; IMWISSET; OGAWA, 2020; VAN DEN BERGH et al., 2020; AVILA, 2022;)

Na Figura 7a e na Figura 7b são apresentadas as estruturas moleculares das zeólitas utilizadas nesta pesquisa a Faujasita e Clinoptilolita.

A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) revisa, periodicamente, publicações relatando a descoberta de novas redes zeolíticas e atribui um código de três letras para cada novo tipo de rede, são exemplos as utilizadas neste trabalho: FAU é o código para faujasita e HEU, para Clinoptilolita. Ademais, as zeólitas são utilizadas em processos de adsorção, devido a apresentarem propriedades especiais em função de sua química de superfície e de sua estrutura de poros cristalinos quando desidratadas. Isso faz com que estes materiais, quando usados como

adsorvedores, só percam em termos de consumo mundial para o carvão ativado (HILDEBRANDO et. al., 2012).

Figura 7 – Estrutura molecular das zeólitas utilizadas nesta pesquisa: a) Faujasita; b) Clinoptilolita



Fonte: IZA (2021)

A maioria das ZEOs, possuem uma estrutura porosa muito aberta com grande área superficial interna, sendo capazes de realizar adsorção de compostos, de modo que o tamanho dos anéis das janelas que conduzem para dentro das cavidades é o que determina o tamanho das moléculas que podem ser adsorvidas (SMART; MOORE, 2012).

Como vantagens em relação a outros adsorvedores, Hidelbrando (2012) aponta o fato de a capacidade de peneiramento delas apresentarem especificidades elevadas, o que leva estes materiais a serem explorados tanto em processos de purificação como em separação. As propriedades adsorvedoras seletivas das zeólitas fazem com que estas sejam uteis para diversas finalidades industriais.

3.2.3 Lodo de estações de tratamento de água

As ETAs, similarmente às indústrias, consistem em instalações cuja matéria prima, neste caso a água bruta, pode passar por diversos processos e operações, resultando em um produto, a água potável, acompanhada da geração de resíduos, denominados resíduos de estações de tratamento de água - RETAs (SILVEIRA, 2012b).

A maioria das ETAs no Brasil adotam o tratamento de água por ciclo completo, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Nas etapas de sedimentação e filtração é onde são geradas as maiores quantidades de RETAs majoritariamente compostos por lodo de decantadores e água de lavagem de filtros. O volume

total de lodo gerado por uma ETA é constituído principalmente do material sedimentado nos decantadores, somado a uma menor parcela decorrente do efluente do processo de lavagem dos filtros (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013).

As características quali-quantitativas dos lodos de ETA podem variar conforme o gerenciamento do processo de tratamento de água e depende de vários fatores, tais como: i) qualidade da água bruta; ii) tecnologia de tratamento; iii) características da coagulação (tipo e dosagem de coagulante, alcalinizante ou acidificante); iv) características da floculação e filtração; v) uso, característica e dosagem de polieletrólito; vi) uso de oxidante; vii) uso de carvão ativado pulverizado; viii) método de limpeza dos decantadores e lavagem dos filtros, entre outros (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011). De maneira resumida, a Tabela 6 apresenta a influência da qualidade da água bruta na produção de lodo de uma ETA.

Tabela 6 - Produção de lodo em função da qualidade da água bruta

Fonte de captação	Faixa de produção de lodo (g de sólidos secos por m ³ de água tratada)
Água de reservatório com boa qualidade	12 - 18
Água de reservatório com média qualidade	18 - 30
Água de reservatório com qualidade ruim	30 - 42
Água de rio com qualidade média	24 - 36
Água de rio com qualidade ruim	42 - 54

Fonte: Reali, 1999

O lodo é constituído basicamente por compostos orgânicos e inorgânicos presentes originalmente na forma sólida ou dissolvida no manancial (areia, silte, argila, microrganismos, metais, matéria orgânica, entre outros), acrescidos de resíduos dos produtos químicos aplicados no tratamento de água, principalmente precipitados de sais de metais utilizados como coagulante (SILVEIRA, 2012b; DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Os lodos de decantadores caracterizam-se por possuir grande teor de umidade, geralmente maior que 95%. No entanto, a NBR 10.004 / 04 classifica-os como resíduos sólidos, não sendo permitido seu lançamento *in natura* no meio ambiente.

Devido principalmente à grande quantidade de água agregada nos lodos de decantadores, seu transporte possui um custo relativamente elevado fazendo com que grande parte das ETAs acabe descartando esses resíduos nos corpos hídricos mais próximos.

Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017), complementam que a apesar da legislação brasileira (Lei 9.433/97 – Política Nacional dos Recursos Hídricos; Lei 9.605 / 98 – Crimes Ambientais; Resolução 357/05 do CONAMA; NBR 10.004/04; Lei nº 12.305 / 2010 – Política Nacional dos Resíduos Sólidos; Resolução 430/10 do CONAMA) exigir que os RETAs sejam

tratados antes de – direta ou indiretamente – serem lançados nos cursos d'água ou no solo, é comum observar a falta de responsabilidade dos responsáveis pelo tratamento e abastecimento de água, quanto à urgente necessidade de resolver este problema, sendo necessária uma visão mais ampla do processo de tratamento que normalmente prioriza apenas a produção de água potável (ABNT, 2004; BRASIL, 1997, 1998, 2005, 2010, 2011).

Tomando como base esse cenário, diversas pesquisas sobre a problemática da tratamento e disposição dos RETAs, vêm sendo realizadas, seja considerando sua reutilização como insumo na produção de outros materiais, como blocos, pisos, pavimentos, argamassas nos mais diversos setores da construção civil e/ou aplicação como fertilizante na agricultura (CREMADES; CUSIDÓ; ARTEAGA, 2018; DA MOTTA SOBRINHO et al., 2019; DAHHOU et al., 2018; FERNANDEZ et al., 2018; JIANG et al., 2020a; KURNIAWAN et al., 2020; LIU et al., 2020d, 2021; QIAN et al., 2021; REBOSURA et al., 2020; SCARIA; ANUPAMA; NIDHEESH, 2021; SISWOYO et al., 2019; URBAN; ISAAC; MORITA, 2019), ou até mesmo a recuperação de parcelas dos compostos que o constituem como os sais de alumínio e ferro que são empregados no tratamento (FREITAS; FERREIRA FILHO; PIVELI, 2005; MANSOUR; ABDEL-SHAFY; EL AZAB, 2020; NAYERI; MOUSAVI, 2022) .

Desta forma, a otimização do processo produtivo de água potável em estações de tratamento de água, que utilizam adsorvedores pulverizados, por meio do desenvolvimento de materiais e tecnologias que possibilitem sua recuperação do lodo gerado, podem constituir numa importante ferramenta que auxilie a mitigação deste problema.

3.2.3.1 Reutilização de materiais adsorvedores pulverizados

Apesar da grande eficiência relatada quanto ao uso de adsorvedores pulverizados, é necessário que se realizem estudos acerca da reutilização desses materiais, a fim de recuperá-los após a adsorção quando empregados no tratamento de águas para abastecimento, uma vez que estes acabam sendo descartados junto ao lodo dos decantadores ou durante a lavagem dos meios filtrantes, dependendo do ponto de aplicação (AVILA, 2022).

Além disso, a recuperação de adsorvedores é considerada de interesse tanto ambiental quanto econômico, uma vez que o material que é descartado pode ser considerado perigoso dependendo dos contaminantes adsorvidos, e sua reutilização acarretaria na redução dos custos operacionais de produção de água em ETAs (BENHAMED et al., 2016; AVILA, 2022).

As dificuldades de recuperação do carvão ativado pulverizado do lodo são enormes do ponto de vista operacional, todavia podem ser minimizadas por meio da magnetização destes.

A combinação de adsorvedor com nanomateriais magnéticos, a fim de se obter um sistema/material que responda a um estímulo externo de um campo magnético têm sido estudada recentemente (LEITE, 2016; ALTINTIG et al., 2018; DIL et al., 2018; GONG et al., 2018; YEGANE BADI et al., 2018; FOROUTAN et al., 2019; FRÖHLICH; FOLETTI; DOTTO, 2019; NEJADSHAFIEE; ISLAMI, 2019; LI et al., 2020b).

O processo de magnetização muda as características do adsorvedor de modo que lhe confere a possibilidade de ser manipulado, direcionado e recuperado, mantendo as propriedades adsorptivas do material. Desta forma, os contaminantes/poluentes são normalmente adsorvidos na superfície quimicamente modificada de adsorvedor magnético e, com o auxílio de um campo magnético externo, podem ser recuperados, regeados e reutilizados em nova descontaminação (LEITE, 2016).

A regeneração de adsorvedores pode ocorrer de diversas formas: térmica, extração por solvente, tratamento biológico, micro-ondas, entre outras, sendo a regeneração térmica a mais empregada. Todavia, a regeneração térmica apresenta como principal problemática a necessidade de grandes quantidades de energia além da potencialidade de geração de resíduos gasosos mais tóxicos que os contaminantes originalmente adsorvidos (SABIO et al., 2004; ANIA et al., 2004; OKAWA et al., 2007; LEDESMA et al., 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016).

Outro método de regeneração conhecido é a extração por solventes orgânicos que possuam maior afinidade com a superfície que os compostos adsorvidos, dessa forma, os adsorvatos são deslocados da superfície e dissolvidos no solvente. Dentre os mais empregados, tem-se o metanol, acetona e acetonitrila, por se apresentarem capazes de dissolver uma ampla gama de compostos (AVILA, 2022; BERČIČ; PINTAR; LEVEC, 1996).

Diante desse cenário fica evidente a necessidade de estudos que avaliem as potencialidades e limitações da aplicação de adsorvedores magnetizados no tratamento de água para abastecimento visando sua recuperação e reutilização.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos realizados neste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR, do Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU da Universidade Estadual de Londrina – UEL, e seu delineamento é apresentado na Figura 8 (fases experimentais A, B e C).

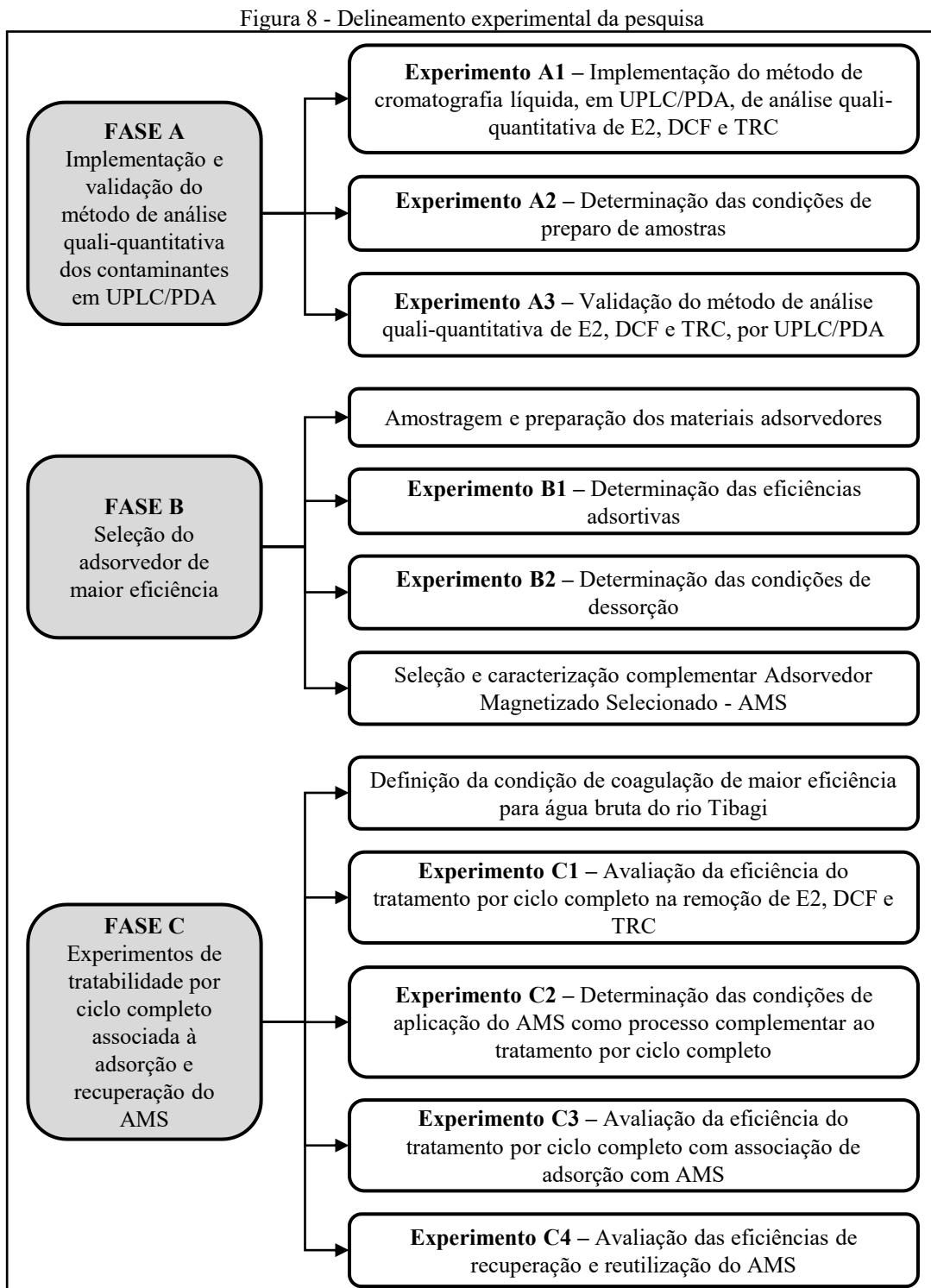
A fase experimental A refere-se à implementação, determinação das condições de preparo de amostras e validação do método de análise quali-quantitativa dos contaminantes 17 β -Estradiol – E2, Diclofenaco – DFC e Triclosan – TRC por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência com Detector de Fotodiodos – UPLC/PDA.

Na fase experimental B, foram buscados subsídios para viabilizar, em função da maior eficiência, a definição do Adsorvedor Magnetizado Selecionado – AMS. Inicialmente, realizou-se uma amostragem de diversos adsorvedores pulverizados sendo eles Carvão Ativado – CAP e Zeólita – ZEO, que foram magnetizados para viabilizar o processo de recuperação.

Posteriormente, foram determinadas a eficiência adsortiva (Experimento B1) e as condições de dessorção em relação aos contaminantes E2, DCF e TRC (Experimento B2). A partir destas informações, de forma comparativa, foi realizada a seleção do AMS. Ademais, visando caracterizar e compreender as interações que ocorrem entre adsorvato e adsorvedor, foram realizadas caracterizações complementares dos adsorvedores por: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Isotermas de Adsorção.

Na fase experimental C, foram realizados os experimentos de tratabilidade. Inicialmente foram determinadas as condições de coagulação de maior eficiência da água bruta do rio Tibagi, para realização dos experimentos de tratabilidade de águas para abastecimento por ciclo completo (Experimento C1), visando a remoção de E2, DCF e TRC. Em seguida, foram determinadas as condições de aplicação da adsorção com AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo (Experimento C2), seguida de sua aplicação como processo complementar ao tratamento (Experimento C3) para remoção dos contaminantes estudados. Por fim, foram realizados experimentos de recuperação do AMS incorporado ao lodo gerado no tratamento de águas por ciclo completo, dessorção dos contaminantes, recuperação do solvente e reutilização do AMS recuperado em bateladas

(Experimento C4). O fluxograma experimental das fases descrita pode ser observado na Figura 8.



Fonte: Autor (2023)

Para os experimentos relacionados à seleção do adsorvedor pulverizado magnetizado e tratabilidade (fase experimentais B e C) as concentrações dos contaminantes estudados (E2, DCF e TRC) foram adotadas de modo a simular uma situação de contaminação extrema da água

bruta do manancial. A Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), não apresenta valores máximos permitidos para estes compostos na água para consumo humano, para ser usada como referência. Desta forma, foi realizada uma busca na literatura para auxiliar na definição das concentrações destes compostos nas águas de estudo. Essa busca resultou em concentrações muito discrepantes que variaram de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 10 g L^{-1} (BELTRÁN et al., 2009; CUSIOLI et al., 2021; DE FRANCO et al., 2018; ESCAPA et al., 2016; HEO et al., 2012; LE NOIR et al., 2007; LI et al., 2016; ORHON et al., 2017; PHUEKPHONG; IMWISSET; OGAWA, 2020; ROVANI et al., 2016; VIOTTI et al., 2019; WANG et al., 2022a; WU et al., 2012; YOON et al., 2004; ZHANG; ZHOU, 2005).

Desta forma, foram adotadas concentrações, levando em conta essas considerações e resultados obtidos após experimentos preliminares para planejamento, que permitissem sua viabilização, especialmente em função dos valores de limite de quantificação – LQ dos analitos e de sensibilidade da balança analítica das massas dos adsorvedores.

Logo, foram utilizadas Águas de Estudo – AEs, com diferentes concentrações teóricas dos contaminantes estudados, diluídos em água ultrapura e água bruta do rio Tibagi conforme apresentado na Tabela 7.

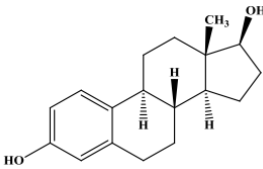
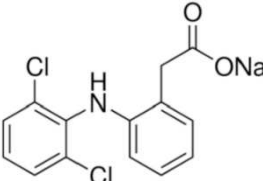
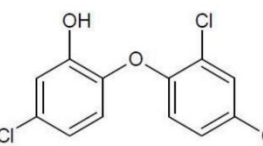
Tabela 7 - Águas de Estudo, experimento e respectivas concentrações teóricas de PC de E2, DCF e TRC.

Abreviatura	Matriz da água de estudo	Experimento empregado	Concentração teórica dos compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
			17 β -Estradiol	Diclofenaco	Triclosan
AE-1	Água ultrapura	B1 e B2	1000	1000	1000
AE-2	Água bruta do rio Tibagi	C1, C2 e C3	50	50	50
AE-3	Água bruta do rio Tibagi	C4	50	50	50

Fonte: Autor (2023)

Em todos os experimentos relacionados à tratabilidade (fases experimentais B e C) foram utilizados produtos–comerciais - PCs, uma vez que correspondem ao produto de aplicação/consumo e conseqüentemente, à forma predominante em que podem ser encontrados nos mananciais de abastecimento. Por fim, as principais características químicas dos contaminantes empregados nesse estudo, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais características físico-químicas dos contaminantes estudados

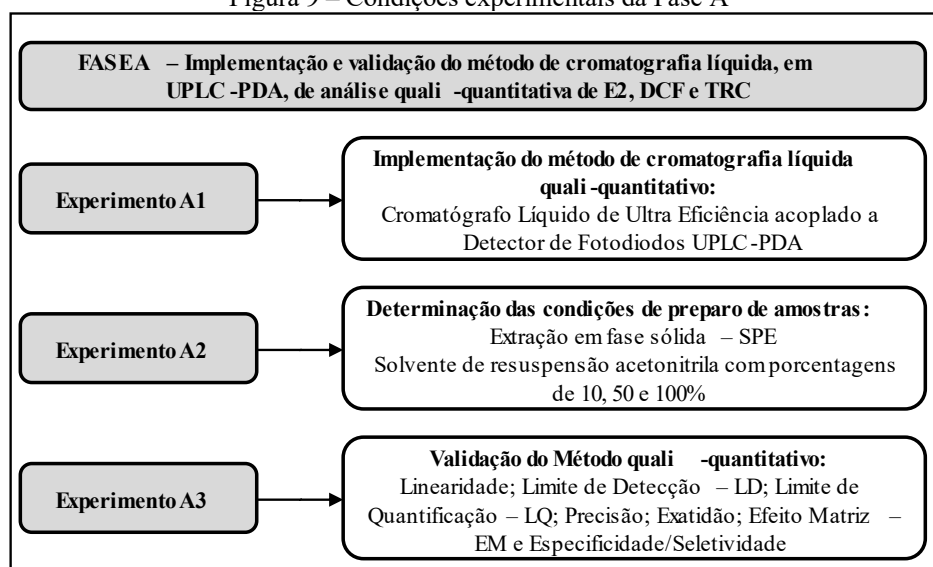
Composto	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Log K _{ow}	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 20°C)
17β-Estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂		272,4	4,01	3,90
Diclofenaco	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂		318,13	4,51	50000
Triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂		289,54	4,76	10,0

Fonte: Pubchem (2022)

4.2 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE E2, DCF E TRC

Para a Fase A, primeiramente foi realizada a implementação do método de análise quali-quantitativa de E2, DCF e TRC, 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 as condições experimentais da Fase A. A Fase Experimental A foi realizada em parceria com outros trabalhos do grupo de pesquisa em tratamento de águas e resíduos, na linha de pesquisa de tratamento de águas para abastecimento público, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, sob a mesma orientação deste trabalho.

Figura 9 – Condições experimentais da Fase A



Fonte: Autor (2023)

4.2.1 Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de E2, DCF e TRC.

Para detecção e quantificação dos contaminantes estudados (E2, DCF e TRC) foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência com detector de-fotodiodos - UPLC/PDA, Acquity H-Class da Waters. Esta etapa foi realizada utilizando-se padrões de E2 (marca Sigma Aldrich, estado sólido, grau de pureza de $\geq 98\%$, Lote: SBLR6700V); DCF (marca Infa Group, grau de pureza $\approx 100\%$, estado sólido) e TRC (marca Sigma Aldrich, estado sólido, grau de pureza de $\geq 99\%$, Lote: LRAC4483).

A análise cromatográfica dos contaminantes estudados foi realizada utilizando-se coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18) com preenchimento de $1,7\ \mu\text{m}$ e dimensões de $2,1\ \text{mm}$ de diâmetro e $100\ \text{mm}$ de comprimento, à temperatura de forno de $40\ ^\circ\text{C}$, vazão de fase móvel de $0,4\ \text{mL min}^{-1}$, tempo de corrida $11,1\ \text{minutos}$ e volume de injeção de $10\ \mu\text{L}$. Para separação dos compostos, foram utilizadas fases móveis em modo gradiente (Tabela 9), compostas por: acetonitrila (grau LC, marca Merck) (fase A) e água ultrapura acidificada com $0,3\ \text{mmol L}^{-1}$ de ácido fosfórico (grau HPLC, marca Sigma-Aldrich 85% de pureza) (fase B).

A implementação da análise qualitativa foi realizada com aquisição espectral 3D com comprimentos de onda na faixa de $200\ \text{a}\ 400\ \text{nm}$. Posteriormente, foi determinado para cada composto, o comprimento de onda de maior intensidade para quantificação. Os tempos de retenção e o comprimento de onda determinados para cada composto são apresentados na Tabela 10. A quantificação foi realizada por meio da integração automática dos picos utilizando-se o *software Empower*.

Para garantir que o método de análise de contaminantes estudados em água conduza a resultados confiáveis, foi realizada sua validação de acordo com as diretrizes estabelecidas pela ANVISA(2003) e INMETRO (2016).

Tabela 9 - Gradiente de fase móvel para análise de E2, DCF e TRC.

Tempo (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	Fase A (%) Acetonitrila	Fase B (%)
			Solução Ácido Fosfórico 0,3 mmol L ⁻¹
0,00	0,4	32	68
3,00	0,4	32	68
3,01	0,4	50	50
5,50	0,4	50	50
8,0	0,4	80	20
11	0,4	80	20
11,1	0,4	32	68

Fonte: Autor (2023)

Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos empregados para E2, DCF, TRC do UPLC/PDA

Composto	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (min)
E2	210	5,10
DCF	273	7,45
TRC	280	9,0

Fonte: Autor (2023).

4.2.2 Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras

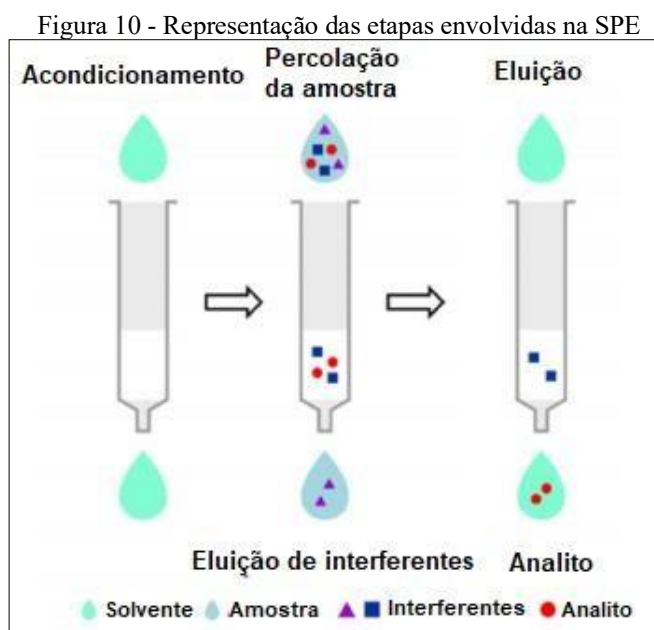
O preparo de amostras foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Limpo *et al.*, (2010); Montagner *et al.*, (2014) e Fukumoto (2020). Nesta etapa foram utilizados os contaminantes estudados nas formas de Padrão Analítico - PA e de Produto Comercial – PC, uma vez que para preparação das águas de estudo utilizadas posteriormente nos experimentos de tratabilidade seriam utilizados os contaminantes estudados disponíveis comercialmente, por corresponderem à forma encontrada em situações reais.

Assim, 12 amostras de 100 mL de água ultrapura foram fortificadas com 2 µg L⁻¹ dos analitos, sendo 6 amostras com Padrão Analítico – PA (descritos no Item 4.2.1) de E2, DCF e TRC e outras 6 com Produto Comercial – PC dos mesmos compostos sendo: E2 (Laboratório Libbs, comprimidos de 1 mg, lote 19C0107) e DCF (Laboratório EMS, comprimidos de 50 mg L⁻¹, lote L966808) e TRC (distribuidor Cantinho das Essências, pó, lote 10892, pureza aproximada 91%).

As amostras foram filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 µm. Em seguida, foram submetidas à 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 dispendo-se 4 membranas de porosidade média de 1,2 μm na parte inferior, compactando-se 500 mg de sílica com o auxílio de um bastão de vidro, 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) e vazão variando entre 8 e 10 mL min^{-1} .

Para extração das amostras, os cartuchos foram previamente acondicionados/ativados com 4 mL de metanol (grau HPLC, marca J.T. Baker), seguidos de 4 mL de acetonitrila (grau LC, marca Merck) 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.



Fonte: Adaptado de Caldas *et al.* (2011).

A secagem do eluato foi realizada em evaporador rotativo – RV e temperatura de 40°C, conforme metodologia descrita por Pimenta (2019) e Kawata (2019). Após extração em fase sólida e secagem, os analitos (uma amostra de PA e uma de PC) foram resuspensos em 1 mL de soluções com 10, 50 e 100% ($v v^{-1}$) de acetonitrila em água ultrapura e, portanto, concentradas 100 vezes. Este teste visou verificar a influência da concentração de solvente orgânico na solução de ressuspensão dos analitos, de forma a aumentar a recuperação destes.

Após seleção todas as amostras foram preparadas de acordo com as condições de ressuspensão definidas a partir deste teste, filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de 0,22 μm 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/PDA.

Vale ressaltar que o experimento foi realizado utilizando somente acetonitrila como solvente, uma vez que, as condições de ressuspensão adequadas referentes aos compostos E2 e DCF já foram previamente definidas por Assunção, (2021) e Nicolau (2021), na quantificação dos analitos. Deste modo, neste trabalho visou-se avaliar a adequabilidade da aplicação da mesma metodologia para o contaminante TRC, bem como se sua inserção nas amostras junto ao DCF e E2 afetaria a capacidade de extração/recuperação e detecção dos analitos.

4.2.3 Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de E2, DCF e TRC

A validação do método quantitativo foi realizada de acordo com as diretrizes das ANVISA (2011) 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.

4.2.3.1 Linearidade

Para avaliação da linearidade foram elaboradas três curvas analíticas de calibração contendo E2, DCF e TRC, com concentrações variando de $1,0\ \mu\text{g L}^{-1}$ a $500\ \mu\text{g L}^{-1}$. Para tanto, massas secas dos padrões foram mensuradas em balança analítica (MS204S/A04, marca Mettler Toledo) e dissolvidas em acetonitrila (grau LC, marca Merck), constituindo uma solução estoque com concentração de $500\ \text{mg L}^{-1}$, que foi diluída em metanol resultando nos 7 níveis de concentração de: 1,0; 5,00; 10,00; 20,00; 100,00; 250,00 e 500,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os pontos das curvas foram analisados em triplicata no UPLC/PDA 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 acetonitrila, com intuito de controlar e eliminar possíveis residuais de amostras retidas na coluna do UPLC/PDA 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:

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

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;

4.2.3.2 Limites de Detecção – LD e – Quantificação - LQ

A determinação do LD e LQ foi realizada com uso das mesmas curvas empregadas no cálculo de linearidade. O LD foi determinado para que se conheça qual a menor concentração dos analitos E2, DCF e TRC o método cromatográfico é capaz de detectar, sem necessariamente

quantificar. Para tal, foram utilizadas as recomendações contidas em ANVISA (2003), que determina que o LD deve ser calculado de acordo com a Equação 4:

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

Em que:

LD = limite de detecção;

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

IC = inclinação média das curvas;

Já o LQ diz respeito às menores concentrações de E2, DCF e TRC que o método pode quantificar e foi determinado de acordo com 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;

4.2.3.3 Precisão e Exatidão

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 (ANVISA, 2003).

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, mantidos a instrumentação e o analista (ANVISA, 2003).

Para tanto, amostras de 100 mL de água ultrapura, água tratada desclorada (solução de 0,22 N de tiosulfato de sódio) e água bruta do Rio Tibagi foram fortificadas com Padrão Analítico – PA (descritos no Item 4.2.1) e Produto Comercial – PC (descritos no Item 4.2.2) a partir de solução estoque de 500 mg L⁻¹ em acetonitrila, de modo a se obter amostras com concentrações de analito de 0,5; 1,0 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, 100 mL de água ultrapura (branco) e

das amostras fortificadas foram preparadas de acordo com a condição selecionada de ressuspensão, para posterior análise em UPLC/PDA. Além disso, verificou-se a repetibilidade por meio das curvas analíticas empregadas no Item 4.2.3.1.

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

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

Em que:

REC = porcentagem de recuperação;

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

C_t = concentração teórica;

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

Além disso, também foram calculados os valores de DPR (Equação 7) em relação às porcentagens de recuperação obtidas intra-corrída e intercorridas. A ANVISA (2003) estabelece o valor máximo de 5% para o DPR.

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

Em que:

DPR = Desvio Padrão Relativo (%);

DP = Desvio Padrão;

CMD = concentração média determinada.

4.2.3.4 Efeito Matriz

O EM foi avaliado comparando a curva de calibração padrão (item 4.2.3.1) 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 E2, DCF e TRC nas concentrações de 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 250,0 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras foram preparadas de acordo com as condições determinadas no item 4.2.2 para posterior análise do UPLC/PDA.

Todas as curvas de calibração foram analisadas em triplicata, as respostas médias dos picos foram dispostas em gráficos de dispersão. O cálculo do EM foi realizado a partir da comparação dos valores de coeficientes angulares das curvas nas matrizes de água tratada desclorada e água superficial com a curva composta somente por solvente (curva de calibração elaborada no item 4.2.3.1, de forma a verificar o aumento ou supressão dos valores das áreas respostas obtidas de cada respectiva curva, conforme Equação 8.

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

Em que:

EM = efeito matriz (%);

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

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

4.2.3.5 Especificidade/Seletividade

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

Desta forma, para verificar a especificidade/seletividade do método foram comparados cromatogramas de amostras fortificadas com padrões de E2, DCF e TRC com cromatogramas de pontos considerados “brancos”, contendo apenas acetonitrila, visando verificar se havia sinais de ruídos na região do tempo de retenção dos compostos de interesse, bem como analisar possíveis variações no tempo de retenção.

4.3 FASE B – SELEÇÃO DO ADSORVEDOR MAGNÉTIZADO E CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Amostragem e preparação dos materiais adsorvedores

Utilizando o banco de amostragem de CAPs disponíveis no mercado nacional e internacional realizada pelo grupo de pesquisa ao longo do tempo, foram selecionados, dentre 16 diferentes tipos, em função de suas capacidades adsorptivas, o CAP5 e CAP16 em relação às eficiências de remoção de E2 e DCF (PIMENTA, 2019; FUKUMOTO, 2021).

Para viabilizar a análise prospectiva de recuperação dos adsorvedores pulverizados em processos de tratamento de água, os CAPs 5 e 16 foram magnetizados, por meio de parceria estabelecida com o Prof. Dr. Koiti Araki do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - SisNano da Universidade de São Paulo (USP), recebendo as seguintes denominações: CAP5mag e CAP16mag,

Quanto à preparação dos CAPs magnetizados, Nogueira *et al.* (2019) descrevem que nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético de cerca de 5 a 10 nm de diâmetro foram obtidos pelo método de termodecomposição, fornecendo material estabilizado com ácido esteárico. Para maximizar a homogeneidade e interação entre as nanopartículas e o carvão ativado, ambos foram suspensos em ciclohexano, numa proporção de 1:9 (nanopartículas:carvão). Posteriormente, essa mistura foi aquecida levando à formação de compósitos superparamagnéticos (CAPmag). Para purificação, os CAPs magnetizados foram lavados com acetona e secos em temperatura ambiente para posterior utilização. Outros detalhes de fabricação são protegidos por patente, BR Patente BR1020140151397 (2014).

Também foram cedidas pelo Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - SisNano da Universidade de São Paulo (USP) quatro zeólitas, denominadas ZEO1; ZEO2; ZEO1mag e ZEO2mag. A magnetização das zeólitas ocorreu via procedimento patenteado pela USP, conforme documento BR10201902442 (2019). Nogueira *et al.* (2021) descrevem que nanopartículas superparamagnéticas foram obtidas a partir da termodecomposição e essas, por sua vez, foram dispersas em água e ligadas à superfície da zeólita, resultando em material composto magnetizado (ZEOmag). O material foi lavado com água, posteriormente, com acetona e, por fim, foi seco em estufa a 120 °C e armazenado em dessecador para posterior uso. Assim, os adsorvedores utilizados nessa pesquisa são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Adsorvedores empregados na pesquisa

Nomenclatura utilizada	Origem	Ativação	Matéria-prima
CAP5	Vegetal	Física	Pinus
CAP16	Vegetal	Física	Babaçu
CAP5mag	Vegetal	Física	Pinus
CAP16mag	Vegetal	Física	Babaçu
ZEO1	Mineral	Não possui	Faujasita
ZEO2	Mineral	Não possui	Clinoptilolita
ZEO1mag	Mineral	Não possui	Faujasita
ZEO2mag	Mineral	Não possui	Clinoptilolita

Fonte: Autor (2023)

4.3.2 Experimento B1 – Determinação das eficiências adsorptivas

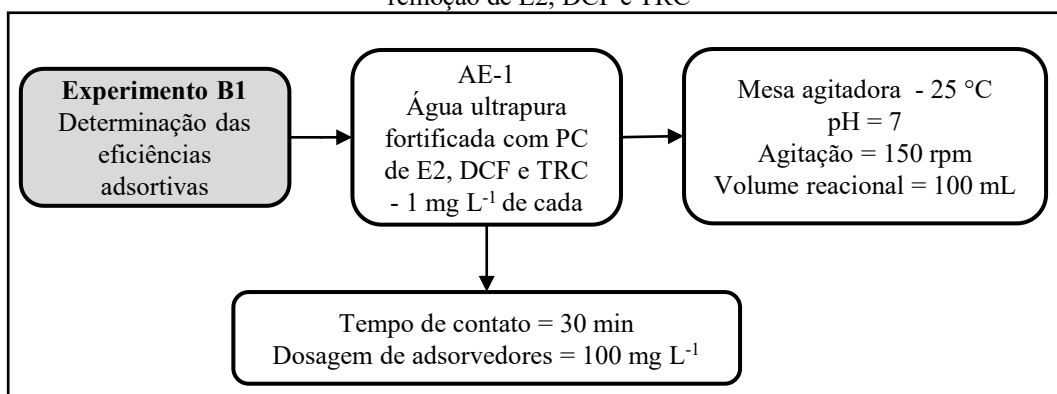
As condições experimentais empregadas para determinação das eficiências adsorptivas dos CAP e ZEO é apresentado na Figura 11, e foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Kuroda (2006), Pimenta et al. (2020), Fukumoto (2020) e Avila (2022).

A avaliação comparativa da capacidade adsorptiva dos materiais (com e sem magnetização) em relação aos contaminantes estudados foi realizada utilizando uma água de estudo AE-1 (Tabela 7) fortificada com os produtos comerciais de E2, DCF e TRC com concentrações teóricas de 1 mg L^{-1} , de cada composto. Para realização do experimento foram preparadas suspensões de 8 tipos de adsorvedores com e sem magnetização (Tabela 11):

- CAPs: CAP5, CAP16, CAP5mag, CAP16mag.
- ZEOs; ZEO1, ZEO2, ZEO1mag e ZEO2mag.

As suspensões com concentração de 1 g L^{-1} foram preparadas a partir da adição das massas dos materiais adsorvedores, previamente secos em estufa a 103°C por 24 h, em tampão fosfato de Sorensen ($\text{pH} = 7,0$), preparado de acordo com Morita e Assumpção (2007), a fim de evitar alterações significativas nos valores de pH que pudessem vir a influenciar na eficiência do processo de adsorção, prejudicando a avaliação comparativa entre os materiais e, dessa forma, comprometer a seleção.

Figura 11 - Condições experimentais empregadas para seleção do adsorvedor de maior eficiência em relação à remoção de E2, DCF e TRC



Fonte: Adaptado de Kuroda (2006), Pimenta et al. (2020), Fukumoto (2020) e Avila (2022).

O experimento B1 foi realizado em escala de bancada, em frascos âmbar com volume reacional de 100 mL, dosagem de adsorvedores de 100 mg L⁻¹, sob agitação constante de 150 rpm, com temperatura de 25 ± 1 °C, em mesa agitadora (modelo NT 214, marca Nova Técnica). A duração do experimento foi de 30 minutos, visando simular a aplicação do adsorvedor nas ETAs, logo após a mistura rápida, de modo a preservar as características da água e manter a condição de coagulação preestabelecida.

A concentração dos analitos na AE-1 (1 mg L⁻¹) bem como a dosagem (100 mg L⁻¹) dos adsorvedores foram adotadas de modo a viabilizar a avaliação das capacidades dos diferentes materiais adsorvedores, uma vez que em testes preliminares, concentrações inferiores dos compostos na AE resultaram em remoção de 100% dos analitos. Além disso, para avaliar a diferença entre as médias de remoção de E2, DCF e TRC foi realizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

Alíquotas de 1 mL das amostras foram coletadas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com 0,22 µm de porosidade média e armazenadas em *vials* de 2 mL em freezer a -20 °C, para posterior análise no UPLC/PDA e obtenção das concentrações residuais de E2, DCF e TRC.

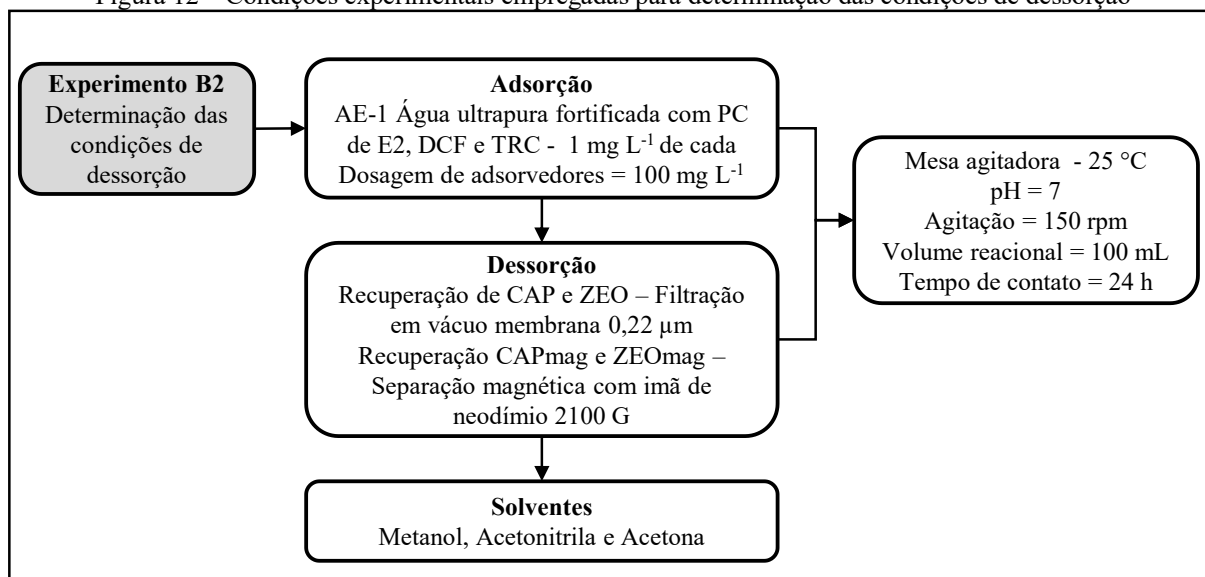
4.3.3 Experimento B2 - Determinação das condições de dessorção

As condições experimentais empregadas para determinação das condições de dessorção são apresentadas na Figura 12, e foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Avila (2022).

Para determinação das condições de dessorção, foram realizados experimentos de adsorção (em triplicata), para cada um dos adsorvedores com dosagem de 100 mg L⁻¹,

utilizando-se a AE-1 fortificada com os produtos comerciais de E2, DCF e TRC com concentrações teóricas de 1 mg L^{-1} , de cada composto e tempo de contato de 24 horas, de modo a garantir que o tempo de equilíbrio de adsorção máxima de todos os analitos fossem atingidos.

Figura 12 – Condições experimentais empregadas para determinação das condições de dessorção



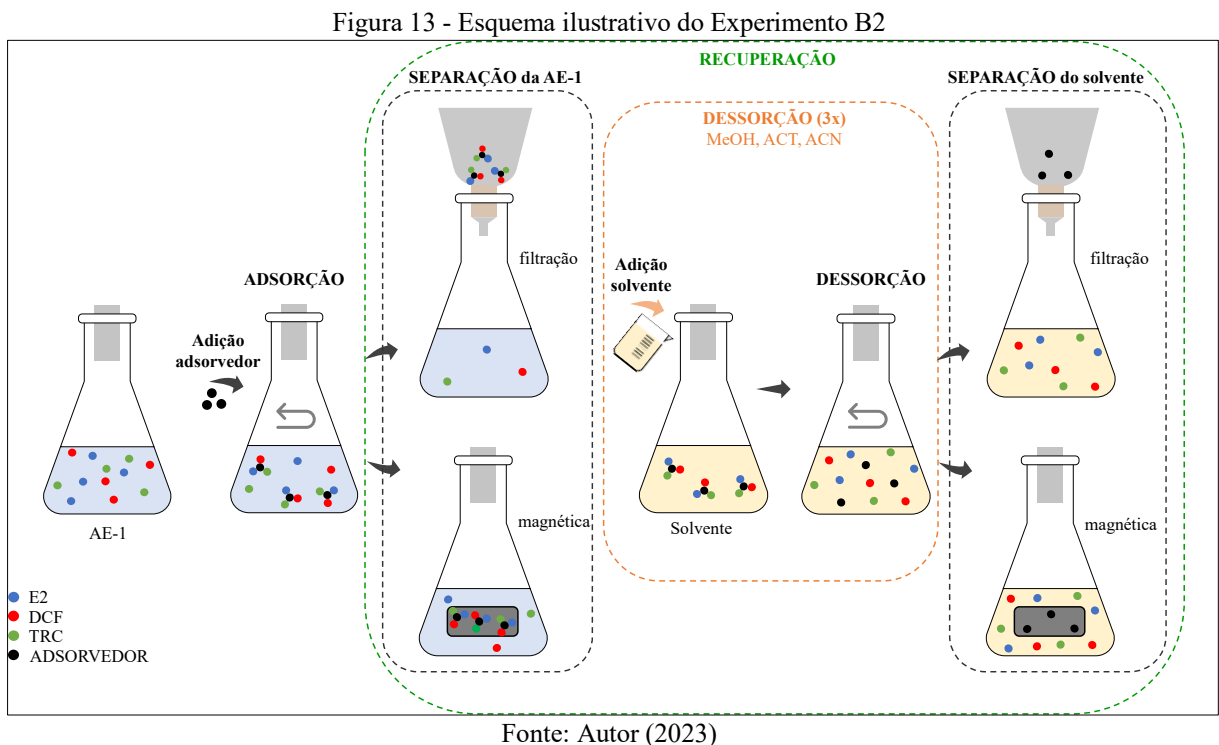
Fonte: Adaptado de Avila (2022).

Para os frascos reacionais de adsorção contendo os materiais adsorptivos não magnetizados (CAP5, CAP16, ZEO1 e ZEO2) após o tempo total de adsorção de 24 horas, o volume reacional total da mistura utilizada (AE-1 + adsorvedor) foi filtrada sob pressão à vácuo, com pressão entre 100 a 300 mm Hg (bomba da marca Tecnal, modelo TE- 058), em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ (PVDF, marca Millipore) para separação dos adsorvedores não magnetizados do meio líquido.

Já para os adsorvedores magnetizados (CAP5mag, CAP16mag, ZEO1mag e ZEO2mag), procedeu-se a separação magnética por meio da utilização de um ímã de neodímio (modelo N35, 12100 Gauss, da marca MagTek).

Para dessorção dos analitos de interesse dos adsorvedores, foram empregados três solventes (grau HPLC, pureza > 99%), sendo eles: metanol (MeOH – Honeywell), acetonitrila (ACN - J. T. Baker) e acetona (ACT – AppliChem). A massa de adsorvedor retida pela membrana ou pelo ímã foi transferida para um Erlenmeyer de 200 mL no qual foi realizado o experimento de dessorção. Para tanto, foi utilizado um volume de 100 mL de cada solvente em cada frasco reacional. Consecutivamente, as amostras foram submetidas à agitação constante de 150 rpm, temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, em mesa agitadora (modelo NT 214 da Nova Técnica)

por um tempo de contato de 24 horas. O esquema ilustrativo do Experimento B2 é representado na Figura 13.



Após 24 horas, as amostras foram filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de 0,22 μm e foram analisadas seguindo o método cromatográfico descrito no item 4.2.2. A eficiência de dessorção foi avaliada com base na comparação dos resultados obtidos nesse experimento com os resultados obtidos no Experimento B1 de adsorção (item 4.3.2), considerando que a dessorção ocorre com parte contaminantes estudados que foram adsorvidos/ficaram retidos no adsorvedor.

4.3.4 Caracterização complementar do adsorvedor magnetizado selecionado - AMS

Os adsorvedores apresentados no item 4.3.1 foram caracterizados quanto ao Número de Iodo – NI, de acordo com as diretrizes da NBR 11834/1991 (ABNT, 1991), e ao Índice de Azul de Metileno – IAM, de acordo com a *Japanese Industrial Standard JIS 1474/2014* (JIS, 2014).

A caracterização de Número de Iodo - NI e Índice de Azul Metileno - IAM foi utilizada a fim de verificar possíveis associações desses índices à eficiência de adsorção observada. O 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^{-1} , é geralmente

utilizado como um indicador da microporosidade do adsorvedor. Por outro lado, o IAM Segundo a norma japonesa JIS K 1474/2014 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração residual é de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$. O IAM por sua vez é utilizado como parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado.

A determinação dos NI e IAM dos CAPs 5mag e 16mag foi realizada pela empresa AlphaCarbo Industrial Ltda, por meio de parceria estabelecida. Não foi possível viabilizar esta caracterização para as zeólitas empregadas neste trabalho, devido a suas características intrínsecas de predominância de macroporosidade. Vale frisar que a NBR 11834/1991 estipula o valor limite mínimo de NI (600 mg g^{-1}) que os carvões ativados devem possuir para serem aplicados no tratamento de água de abastecimento, ao passo que a referida norma não estipula valores mínimos para IAM.

Com base nos resultados obtidos nos Experimentos B1 e B2, foi selecionado o AMS que apresentou maior capacidade adsortiva e dessortiva em relação aos contaminantes estudados. Após a seleção do AMS, foi realizada caracterização complementar desse material, a fim de subsidiar os resultados obtidos nos experimentos.

O AMS foi caracterizado 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, utilizando o equipamento analisador de distribuição de tamanho de poro e área superficial específica (modelo V-Sorb 2800P, da marca Gold APP Instruments), por meio de parceria estabelecida com a Prof. Dra. Liana Alvares Rodrigues, do Laboratório de Novos Materiais – LNM, do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - EEL, da Universidade de São Paulo - USP.

Vale ressaltar que a *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC (1994), classifica os poros como: macroporos (maior que 50 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm), e microporos primários (menor que 0,8 nm).

Além disso, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando sensor de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR, conforme descrito no item 4.3.4.1 e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, conforme 4.3.4.2.

Para complementação dos resultados obtidos, foi elaborada, também, a isoterma de adsorção do material selecionado (item 4.3.4.3), utilizando-se água de estudo composta por

produtos comerciais de E2, DCF e TRC, com concentrações teóricas de 1 mg L⁻¹ para cada contaminantes estudados respectivamente.

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

Com o objetivo de avaliar os grupos funcionais presentes nos materiais adsorptivos, foi empregada a análise de espectroscopia de infravermelho associada ao sensor de reflectância total atenuada – ATR, realizada em espectrofotômetro Fourier FTIR (PerkingElmer, EUA), o qual 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 secagem da amostra em estufa a 103 °C, durante 24 horas e posterior leitura do AMS, utilizando como *backgorund* (branco) o ar atmosférico. Uma alíquota de 100 µg aproximadamente, de cada amostra foi depositada sobre o cristal, onde foi aplicado torque de 70 N com o braço articulado. O espectro foi obtido na resolução de 4 cm⁻¹ e foram realizadas 64 varreduras na faixa de espectro entre 550 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹.

4.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para avaliar as características morfológicas da superfície do AMS, utilizou-se a 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.

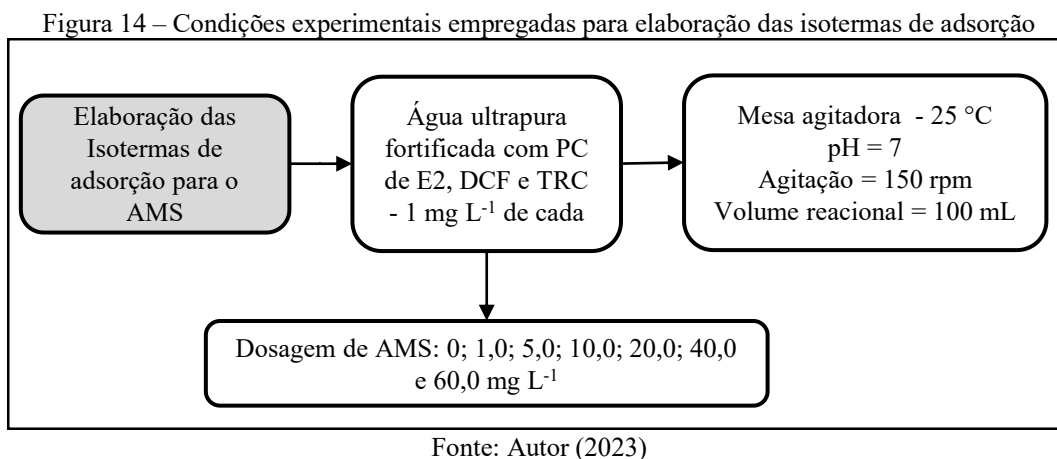
Inicialmente, a amostra passou pelo vaporizador de modelo SCD 050 da marca BAL-TEC, com recobrimento de ouro 99,98% de pureza sendo depositado 300 Å sobre a amostra. Em seguida, a amostra foi visualizada pelo microscópio eletrônico de varredura (modelo Quanta 200, marca FEI), acoplado ao sistema de espectrometria de energia dispersiva Oxford.

4.3.4.3 Isoterma de adsorção para o AMS

A Figura 14 apresenta as condições experimentais empregadas para elaboração das isotermas de adsorção para o AMS.

A determinação da capacidade máxima de adsorção do AMS selecionado foi realizada de acordo com a ASTM D 3860/98, com modificações. Para tanto foi utilizada água ultrapura fortificada com PC de cada contaminante estudado, com concentração de 1 mg L⁻¹ de E2, DCF e TRC, cada, respectivamente. 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). A suspensão de AMS, com concentração de 1 g L^{-1} , foi preparada conforme descrito no item 4.3.2.



A determinação da capacidade máxima de adsorção do AMS selecionado foi realizada de acordo com a ASTM D 3860/98, com modificações. Para tanto foi utilizada água ultrapura fortificada com PC de cada contaminante estudado, com concentração de 1 mg L^{-1} de E2, DCF e TRC, cada, respectivamente. 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). A suspensão de AMS, com concentração de 1 g L^{-1} , foi preparada conforme descrito no item 4.3.2.

Para tal, foram utilizadas dosagens de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 e 60,0 mg L^{-1} de AMS. As amostras foram coletadas a cada 3 horas e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e congeladas a -20°C , para posterior análise em UPLC/PDA, segundo o método descrito no Item 4.2. O tempo de equilíbrio foi definido quando a diferença entre as concentrações residuais de E2, DCF e TRC, para cada dosagem de AMS, resultou inferior a 5% em análises consecutivas.

Após a obtenção de concentrações residuais dos contaminantes estudados, os dados foram ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

A isoterma de Langmuir assume um modelo empírico de sorção de monocamada, considerando que a adsorção seja homogênea e ocorre sob um número fixo e definido de sítios, todos com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com

as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos. O modelo de Langmuir é apresentado pela Equação 10 (LANGMUIR, 1918; ILLI, 2016; TRIWISWARA et al., 2020; DE MORAES et al., 2023).

$$q_e = q_m \frac{Kl \cdot Ce}{1 + Kl \cdot Ce} \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

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

q_m – Constante de capacidade máxima de adsorção, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, sendo que todos os sítios disponíveis foram preenchidos (mg g^{-1});

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

Kl – constante de Langmuir referente à energia de sorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, (L g^{-1});

Adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_m e Kl . Ademais, em função desses parâmetros o fator de separação RL pode ser calculado pela Equação 11. Sendo que quando o valor $RL > 1$ a adsorção é desfavorável, e quando $0 < RL < 1$ favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + Kl \cdot C_0} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

Kl - constante de Langmuir referente à energia de sorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (L mg^{-1});

C_0 - concentração inicial adsorvato (mg L^{-1}).

Já a isoterma de Freundlich permite descrever a adsorção favorável ou não favorável e considera a formação de múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea do adsorvedor (FREUNDLICH, 1906; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; KHAYYUN; MSEER, 2019). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 9:

$$q_e = Kf \cdot Ce^{1/n} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

Q_e - quantidade de adsorvato contido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

K_f - constante relacionada à capacidade de adsorção, $(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{L mg}^{-1})^n$;

C_e - concentração no equilíbrio, mg L^{-1}

n - parâmetro empírico relacionado à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície.

De forma geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. A partir de n pode ser determinado o valor de $1/n$, que por sua vez quanto menor, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. (FREUNDLICH, 1906; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; KHAYYUN; MSEER, 2019).

Por fim, a isoterma de Sips é uma combinação das duas isotermas descritas anteriormente (Langmuir e Freundlich), representada pela Equação 11. Este modelo considera a heterogeneidade da superfície do adsorvedor e as interações entre as moléculas adsorvidas. Em baixas concentrações de adsorvato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir (DE MORAES et al., 2023; DE VARGAS BRIÃO; HASHIM; CHU, 2023).

$$q_e = q_s \frac{(K_s \cdot C_e)^n}{1 + (K_s \cdot C_e)^n} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

q_e - quantidade de adsorvato contido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_s - constante de capacidade máxima de adsorção, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, sendo que todos os sítios disponíveis foram preenchidos (mg g^{-1});

K_s - constante de equilíbrio (L mg^{-1});

C_e = concentração do composto em equilíbrio (mg g^{-1});

n = parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema.

Quando n for 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou K_s se aproximarem de 0, a equação se reduz a isoterma de Freundlich (ILLI, 2016).

4.4 FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO ASSOCIADA À ADSORÇÃO COM RECUPERAÇÃO DO AMS VISANDO SUA REUTILIZAÇÃO

Para viabilização da Fase Experimental C, foram realizadas duas coletas de água bruta. A Amostragem 1 (novembro 2021), de 500 L, foi utilizada para determinação das condições de coagulação da água bruta e dos Experimentos C1, C2 e C3; realizada na captação de água bruta da ETA Tibagi, na cidade de Londrina-PR. Na Amostragem 2 (fevereiro de 2023), foram coletados 1500 L de água bruta empregados no Experimento C4 de avaliação da capacidade de recuperação do AMS visando sua reutilização. As águas foram armazenadas em reservatório de polietileno no LABTAR a 25 °C para a realização dos experimentos de tratabilidade. A coleta e a preservação de amostras foram realizadas de acordo com os requisitos descritos no método 1060 (APHA et al., 2017).

4.4.1 Parâmetros e Métodos de análise físico-química

Para avaliação da qualidade da água bruta, assim como da eficiência obtida pelas técnicas de tratamento empregadas nos experimentos, foram utilizados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 12. Vale ressaltar que, para a caracterização em relação à presença de E2, DCF e TRC, uma alíquota de 500 mL da água bruta do rio Tibagi foi extraída e concentrada 250 vezes por SPE, e analisada por UPLC/PDA, de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.

Tabela 12 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de tratabilidade

Parâmetro	Unidade	Técnica	Referência	Equipamento
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	Titulação	2320 B	pHmetro: Digimed DM 2P
Cor Aparente	uH	Espectrofotometria	2120 C	Espectrofotômetro MN
Cor Verdadeira e Aparente	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
17β-Estradiol Diclofenaco Triclosan	µg L ⁻¹ ou mg L ⁻¹	Cromatografia líquida de ultra eficiência	----	Cromatógrafo ACQUITY UPLC/PDA, Water

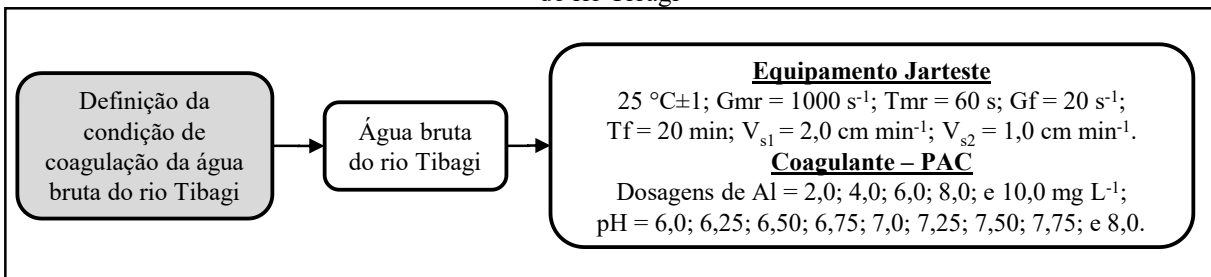
Fonte: APHA, AWWA, WEF (2020).

4.4.2 Definição da condição de coagulação de maior eficiência para água bruta do rio Tibagi

A Figura 15 apresenta as condições experimentais empregadas para definição da condição de coagulação de maior eficiência para água bruta do rio Tibagi.

Para definição da condição de coagulação de maior eficiência, foram realizados experimentos em escala de bancada com equipamento Jarsteste (modelo 218-6LDBE, marca Nova Ética), simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação - CFS. O equipamento é composto por 6 jarros de acrílico transparentes com volume de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação, com velocidade de até 600 rpm \pm 2 %, que confere um gradiente de até 1.200 s⁻¹, possuindo também dispositivo de aplicação de produtos químicos e capacidade de coleta simultânea de água dos 6 jarros, conforme Figura 16.

Figura 15 – Condições experimentais empregadas para determinação das condições de coagulação da água bruta do rio Tibagi



Fonte: Autor (2023)

Figura 16 – Equipamento Jarsteste durante a realização dos ensaios por CFS (etapa de floculação)



Fonte: Autor (2023)

Para elaboração dos diagramas de coagulação, foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio (massa específica de $1,03 \text{ kg L}^{-1}$, solução com 2000 mg L^{-1} , marca Synth) como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico (com concentração de 36,5%, massa específica de $1,19 \text{ kg L}^{-1}$, solução com 2000 mg L^{-1} , marca Supelcro) como acidificante;
- Solução comercial de hidróxi-cloreto de polialumínio líquido - PAC (com 10,58% (m/m) de Al_2O_3 , massa específica de $1,258 \text{ kg L}^{-1}$, solução com 2000 mg L^{-1} , marca Ambientaly Global Solutions) como coagulante.

Considerando dados da literatura como Fonseca (2014), Fukumoto (2020) e Avila (2022) e condições de aplicação em escala real, os parâmetros operacionais utilizados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos com Jarteste

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

Fonte: Autor (2023)

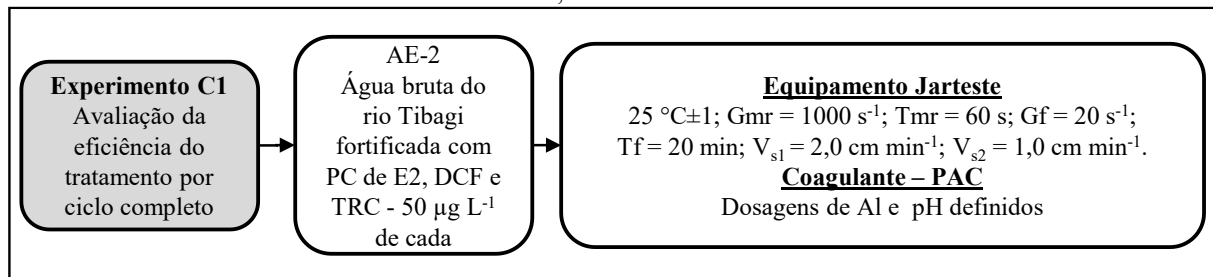
Tomando como base trabalhos anteriores nos quais as condições de coagulação foram definidas para mesmo coagulante e água bruta do rio Tibagi (CARDOSO, 2018; JÚNIOR, 2018; JURKEVICZ, 2017; MELO, 2017 FUKUMOTO, 2020), foi selecionada uma faixa de dosagem de alumínio e valores de pH de coagulação. Logo, foram testadas as dosagens de alumínio de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para valores de pH de 6,0; 6,25; 6,50; 6,75; 7,0; 7,25; 7,50; 7,75; e 8,0.

Foram coletadas alíquotas 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 seleção da condição de coagulação de maior eficiência foi realizada em função dos menores valores residuais de turbidez e cor aparente dos sobrenadantes após sedimentação, de acordo com a metodologia do item 4.4.1. Em seguida, a condição de coagulação selecionada foi reproduzida nos experimentos de tratabilidade por ciclo completo em escala de bancada, utilizando-se a água bruta do rio Tibagi fortificada com os contaminantes estudados.

4.4.3 Experimento C1 - Avaliação eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC

A Figura 17 apresenta o delineamento empregado na avaliação da remoção de E2, DCF e TRC pela técnica de ciclo completo.

Figura 17 – Condições experimentais da avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC



Fonte: Autor (2023)

Após seleção da condição de coagulação, esta foi reproduzida no experimento de tratabilidade pela técnica de ciclo completo, com a AE-2 (Tabela 7). A princípio, foram realizados ensaios preliminares em Jarteste para verificar a necessidade de ajustes às condições de coagulação determinadas no item 4.4.2, para aplicação nas águas de estudo. Logo após, os experimentos de tratabilidade foram realizados em escala de bancada simulando as etapas de CFS e Filtração em areia, conforme apresenta a Figura 18.

O sistema de Filtros de Laboratório de Areia – FLAs foi constituído por filtros (Figura 19), construídos em tubos de acrílico transparente, com diâmetro interno de 19 mm, comprimento total de 40 cm, com um CAP de PVC soldável DN 25 na parte inferior, saída em espigão e mangueira flexível de silicone, e pontos de coleta posicionados a 16 cm acima do fundo dos filtros. Foi aplicada uma camada de areia de granulometria fina na superfície interna deles, aderida com cola de elevada resistência, para evitar a formação de zonas de escoamento preferencial junto a parede interna dos filtros. Também foi utilizada uma tela metálica na base de saída dos filtros para evitar a perda de material granular (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011).

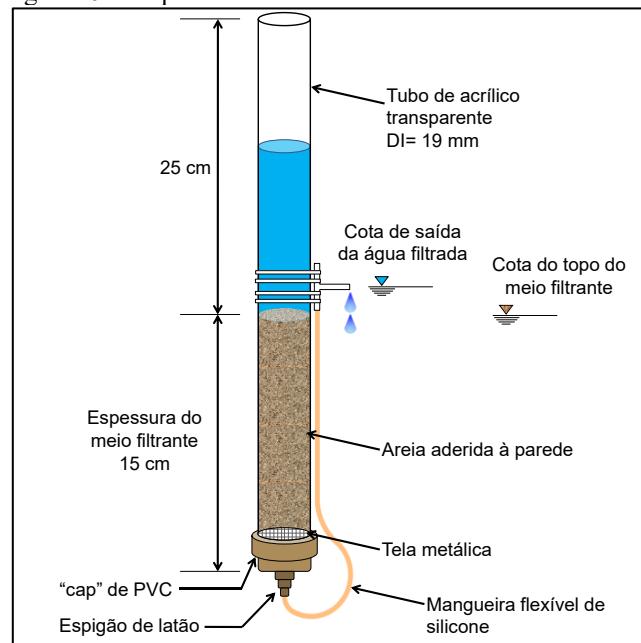
A camada de areia possuía 15 cm de espessura e foi devidamente compactada, a saída de coleta de água filtrada foi posicionada 1 cm acima do topo da camada filtrante de areia. A areia empregada foi a areia de tipo 2 que apresenta faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo dos grãos –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

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



Fonte: Autor (2023)

Figura 19 - Esquema do Filtro de Laboratório em Areia - FLA



Fonte: adaptado de (KURODA, 2006)

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

do tratamento e foram analisadas de acordo com os parâmetros e métodos descritos na Tabela 12.

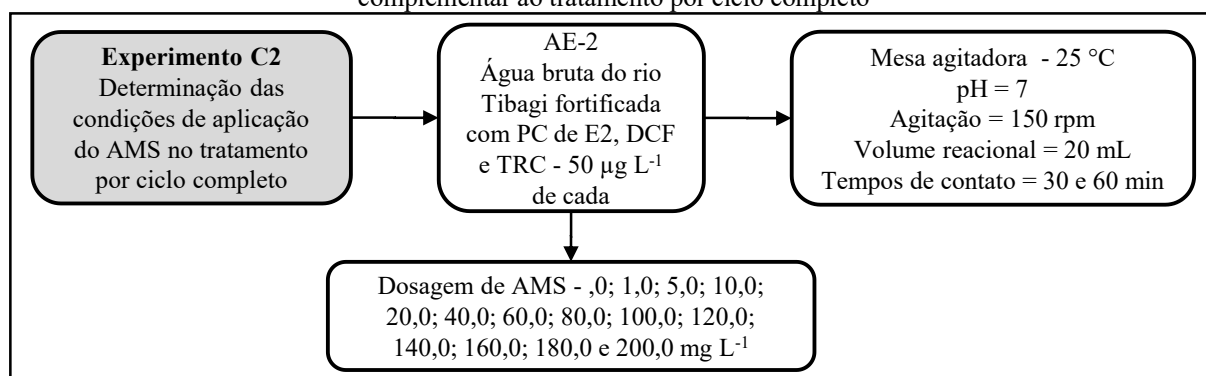
Para análise em relação a presença de E2, DCF e TRC uma alíquota de 500 mL da água bruta coletada foi extraída e concentrada 250 vezes por SPE, de acordo com a metodologia descrita no Item 4.2 e posteriormente analisada no UPLC/PDA.

4.4.4 Experimento C2 - Determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo

A Figura 20 apresenta as condições experimentais empregadas para determinação das condições de adsorção do material selecionado visando a aplicação como processo complementar ao tratamento de águas por ciclo completo.

No Experimento C2 foram determinadas as condições de aplicação do AMS quanto à dosagem e ao tempo de contato, visando a produção de água tratada com qualidade adequada para consumo humano. Como a Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021 (Brasil, 2021), não regulamenta as concentrações máximas de E2, DCF e TRC em águas de abastecimento humano, foram consideradas satisfatórias, neste trabalho, concentrações residuais menores que o LQ do método quali-quantitativo.

Figura 20 – Condições experimentais da determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo



Fonte: Autor (2023)

Para isso, foi preparada uma água de estudo, AE-2, composta por água bruta do rio Tibagi, fortificada com PC, a fim de resultar em concentrações teóricas de 50 µg L⁻¹ de E2, DCF e de TRC.

O experimento foi realizado em vidro âmbar de 100 mL, com volume reacional de 20 mL, usando dosagens de AMS de 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg L⁻¹, para os tempos de contato de 30 e 60 min, simulando dois pontos de aplicação do AMS

considerando a possibilidade de contato entre o adsorvedor e os contaminantes estudados na água até parte da sedimentação:

- Tempo de contato de 30 minutos: simulação da adição de AMS logo após a etapa de coagulação, ou seja, a suspensão de AMS foi adicionada aos jarros 1 minuto após o início da coagulação, simultaneamente ao início da mistura lenta no Jarteste.
- Tempo de contato de 60 minutos: simulação da adição de AMS na captação de água bruta. Para tanto, a suspensão de AMS foi adicionada aos jarros e mantida sob agitação com gradiente de 20 s^{-1} (32 rpm) por 30 minutos, simulando o tempo de contato entre a captação e a chegada na ETA. Em seguida, fez-se o ajuste de pH para garantir o pH de coagulação antes do início do tratamento por ciclo completo, totalizando tempo adicional da ordem de 30 minutos, corresponde as etapas de CFS.

As condições experimentais de temperatura, pH e agitação foram as mesmas empregadas no Experimento B1.

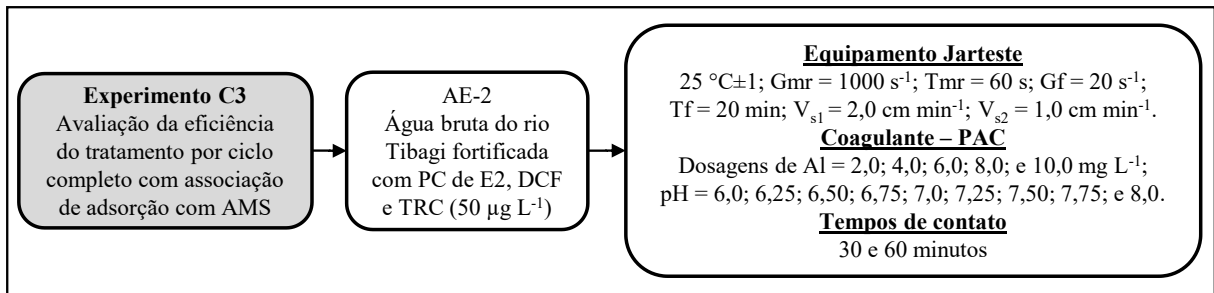
Para caracterização em relação a concentrações residuais de E2, DCF e TRC, alíquotas de 20 mL das amostras foram extraídas e concentradas 20 vezes por SPE, seguindo a metodologia descrita no Item 4.2 e posteriormente analisadas no UPLC/PDA, para cada tempo de contato.

4.4.5 Experimento C3 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS

A Figura 21 apresenta as condições experimentais empregadas na avaliação da eficiência do tratamento por ciclo com associação de adsorção com AMS. Para verificar a eficiência do AMS na remoção de E2, DCF e TRC, foram realizados experimentos em Jarteste com as mesmas condições experimentais do item 4.4.2, com a água de estudo AE-2 com aplicação do MAS para os tempos de contato de 30 e 60 minutos.

Para caracterização em relação a presença de E2, DCF e TRC, uma alíquota de 500 mL da água tratada por ciclo completo e adsorção com AMS, para cada uma das condições testadas, foi extraída e concentrada 50 vezes por SPE, seguindo a metodologia descrita no Item 4.2 e posteriormente analisada no UPLC/PDA.

Figura 21 – Condições experimentais da Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS tempo de contato e condição de coagulação selecionada

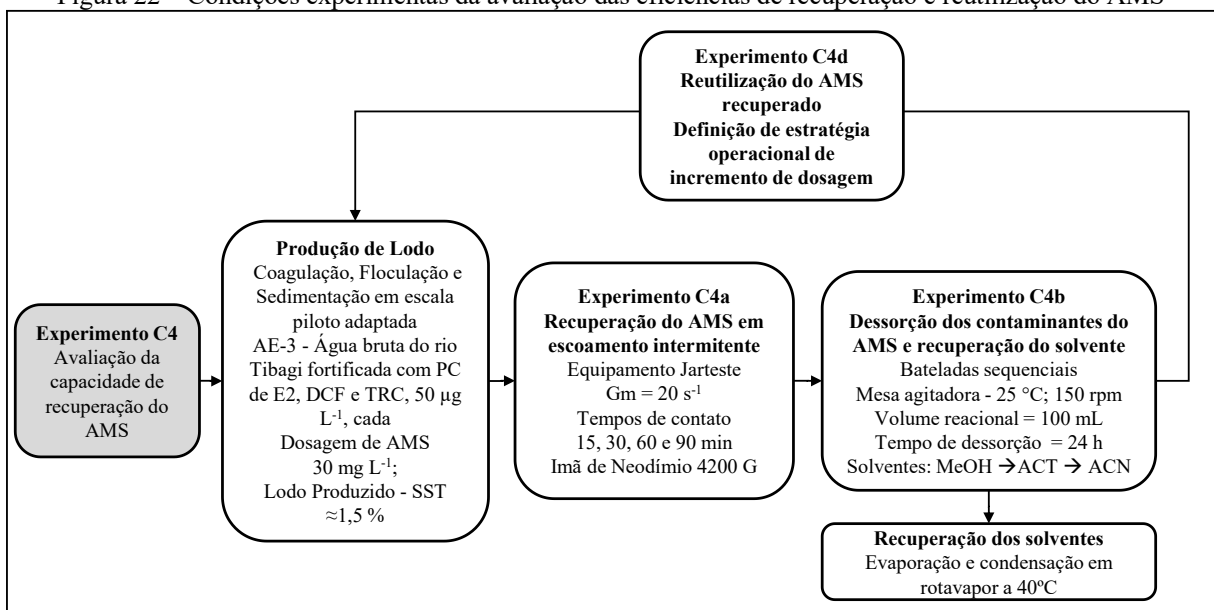


Fonte: Autor (2023)

4.4.6 Experimento C4 – Avaliação das eficiências de recuperação e reutilização do AMS

O experimento C4 foi realizado considerando as condições previamente determinadas de: seleção do AMS (Experimento B1), dessorção dos analitos (Experimento B2), condições de coagulação (item 4.4.2), determinação das condições de aplicação do AMS (Experimento C2) e eficiência de remoção de E2, DCF e TRC por ciclo completo, associada à adsorção com AMS (Experimento C3). O fluxograma resumido das condições experimentais do Experimento C4 é apresentado na Figura 22 e o esquema ilustrativo, na Figura 23.

Figura 22 – Condições experimentais da avaliação das eficiências de recuperação e reutilização do AMS



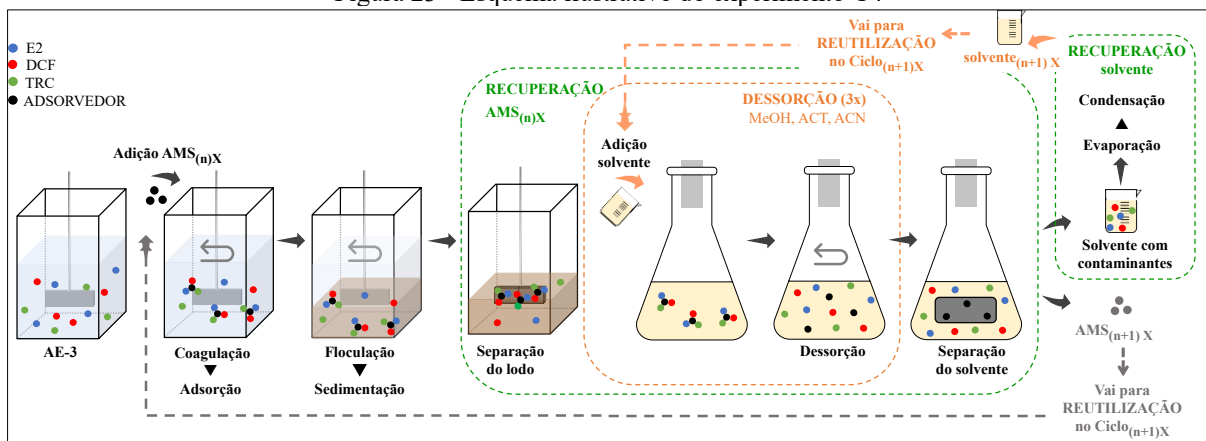
Fonte: Autor (2023)

O experimento C4 teve por objetivo determinar as capacidades de:

- Recuperação magnética do AMS incorporado no lodo produzido nos experimentos de tratabilidade em bateladas (Experimento C4a);

- Dessorção dos analitos de interesse do AMS recuperado com recuperação dos solventes (Experimento C4b);
- Reutilização do AMS recuperado (Experimento C4c e C4d).

Figura 23 - Esquema ilustrativo do experimento C4



Fonte: Autor (2023)

4.4.6.1 Produção de lodo

O lodo foi produzido a partir da Coagulação – Floculação e Sedimentação – CFS, de 500 L de água bruta do rio Tibagi (Coleta 2 – item 4.4), fortificada com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2, DCF e TRC, respectivamente, denominada AE-3 (Tabela 18). A água bruta coletada teve suas características alteradas durante o período de armazenamento em temperatura ambiente, sendo necessário realizar a adição de uma suspensão natural de argila à água bruta, de forma a ajustar os valores iniciais de turbidez e cor aparente da água bruta às observadas no dia da coleta, da ordem de 100 uT e 280 uH, respectivamente.

O processo foi realizado em escala piloto adaptada, tendo como referência os parâmetros operacionais empregados nos Experimentos C1 e C3 (Tabela 13), com dosagem e tempo de contato de AMS determinados no experimento C2 (dosagem de 30 mg L^{-1} e tempo de contato de 60 minutos – simulando a aplicação de AMS no ponto de captação da água).

Após o processo de CFS o lodo foi mantido em repouso para sedimentação até que a concentração teórica final de Sólidos Suspensos Totais – SST se aproximasse de 1,5 % ($15,0 \text{ g L}^{-1}$), valor adotado como referência nos experimentos, após coleta e caracterização do lodo da própria ETA. A preparação das amostras e as análises em relação aos contaminantes estudados foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Item 4.2.

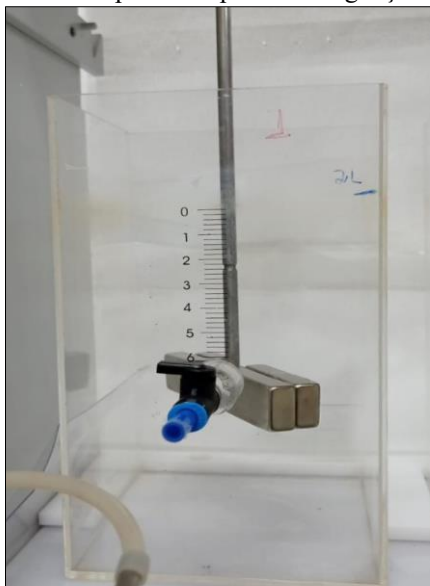
4.4.6.2 Experimento C4a – Recuperação do AMS em bateladas

Após preparação do lodo, o Experimento C4a foi realizado em escala de bancada, utilizando o equipamento Jarteste, descrito previamente no item 4.4.2, com adaptação de ímãs de neodímio (modelo N42, 4200 Gauss, da marca Imãtec) às paletas de agitação, conforme apresenta a Figura 24.

O experimento foi realizado em reatores estáticos de modo a simular a recuperação do AMS incorporado no lodo, considerando a possibilidade de execução de uma intervenção na ETA por meio da instalação de um reservatório de bateladas.

Para isso, um volume de 500 mL de lodo foi mantido sob agitação lenta a 20 s^{-1} (32 rpm). Para determinar o tempo de contato necessário para promover a recuperação máxima do AMS, foram avaliados os tempos de contato de 15, 30 e 60 minutos, por meio de coleta de amostras e medidas de turbidez e do teor de sólidos (balança de umidade modelo MA-35, marca Sartorius), bem como da massa de AMS recuperada, por meio de aspersão de jatos de água ultrapura na superfície dos ímãs, seguida de secagem do material recuperado em estufa a $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Figura 24 – Ímãs de neodímio adaptados às paletas de agitação do equipamento Jarteste.



Fonte: Autor (2023)

Após a determinação do tempo de contato adequado para recuperação máxima do AMS, foi realizado o experimento C4b de dessorção dos contaminantes estudados do AMS recuperado.

4.4.6.3 Experimento C4b – Dessorção dos contaminantes do AMS e Recuperação dos solventes

A massa de AMS recuperada e seca do lodo foi submetida ao processo de dessorção com os três solventes (metanol – MeOH → acetona - ACT → acetonitrila - ACN) previamente testados (Experimento B2) em bateladas sequenciais. Todas as bateladas de dessorção foram realizadas em mesa agitadora, com volume reacional de 100 mL em frascos de 250 mL de capacidade, temperatura de $25\text{ °C} \pm 1$, agitação de 150 rpm e tempo de contato de 24 horas, condições também descritas no Experimento B2.

Para cada batelada/solvente, terminado o processo de dessorção, procedeu-se a recuperação magnética do AMS, seguida de secagem em estufa a 103 °C por 2 horas em média com posterior e resfriamento à temperatura ambiente. Cada solvente foi recuperado em evaporador rotativo (temperatura de banho maria de 40 °C e agitação de 100 rpm), visando a sua reutilização na batelada seguinte de dessorção. Os tempos médios estimados para recuperação foram de 15 minutos para MeOH, 10 minutos para ACT e 12 minutos para ACN.

A eficiência de dessorção foi avaliada com base nas concentrações remanescentes dos contaminantes estudados em cada solvente/batelada, tendo como referência, as concentrações adsorvidas no tratamento da AE-3 para produção do lodo. A preparação das amostras e as análises em relação aos contaminantes estudados foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Item 4.2.

4.4.6.4 Experimentos C4c e C4d – Reutilização do AMS recuperado

A fim de avaliar a capacidade de reutilização do AMS recuperado, avaliou-se a eficiência de adsorção do AMS após cada ciclo de recuperação, dessorção e reutilização do AMS, recebendo neste caso, a nomenclatura AMS_(n° reutilização X).

Assim, no Experimento inicial C4c, após o processo de dessorção, o AMS recuperado foi reutilizado no tratamento da AE-3 por Coagulação – Floculação e Sedimentação – CFS, em escala piloto adaptada, nas mesmas condições experimentais descritas na Produção de lodo (item 4.4.6.1), com dosagem de AMS recuperado fixa (30 mg L^{-1}) portanto, com volume reacional variável (360 à 50 L), para cada ciclo, em função da massa de AMS recuperada no ciclo anterior. O experimento foi conduzido repetidamente por vários ciclos até que a eficiência de adsorção do AMS recuperado se esgotasse.

Visando suprir a perda de eficiência do AMS recuperado após cada ciclo, foi realizado o Experimento C4d, adotando-se a estratégia operacional de incrementar um percentual, a ser estabelecido, de dosagem de AMS na sua forma original à dosagem pré-fixada de AMS (recuperado) de 30 mg L^{-1} a cada ciclo. Para isso, foram avaliados os incrementos de 15, 20, 30 e 40 % de dosagem de AMS (original) em relação à dosagem pré-fixada de AMS (recuperado) de 30 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em equipamento Jarteste em escala de bancada seguindo os mesmos parâmetros operacionais empregados nos Experimentos C1 e C3 (Tabela 13). A preparação das amostras e as análises em relação aos contaminantes estudados foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Item 4.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE A - IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE E2, DCF E TRC

5.1.1 Experimento A1 – Implementação do método cromatográfico quali-quantitativo de análise de E2, DCF e TRC.

Esta etapa do trabalho consistiu em uma fase preliminar de implementação das condições operacionais que foram empregadas no Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência acoplado ao Detector de Conjunto de Fotodiodos - UPLC/PDA, para detecção e quantificação dos contaminantes estudados 17 β -estradiol - E2, Diclofenaco - DCF e Triclosan - TRC.

5.1.2 Experimento A2 – Determinação das condições de preparo de amostras

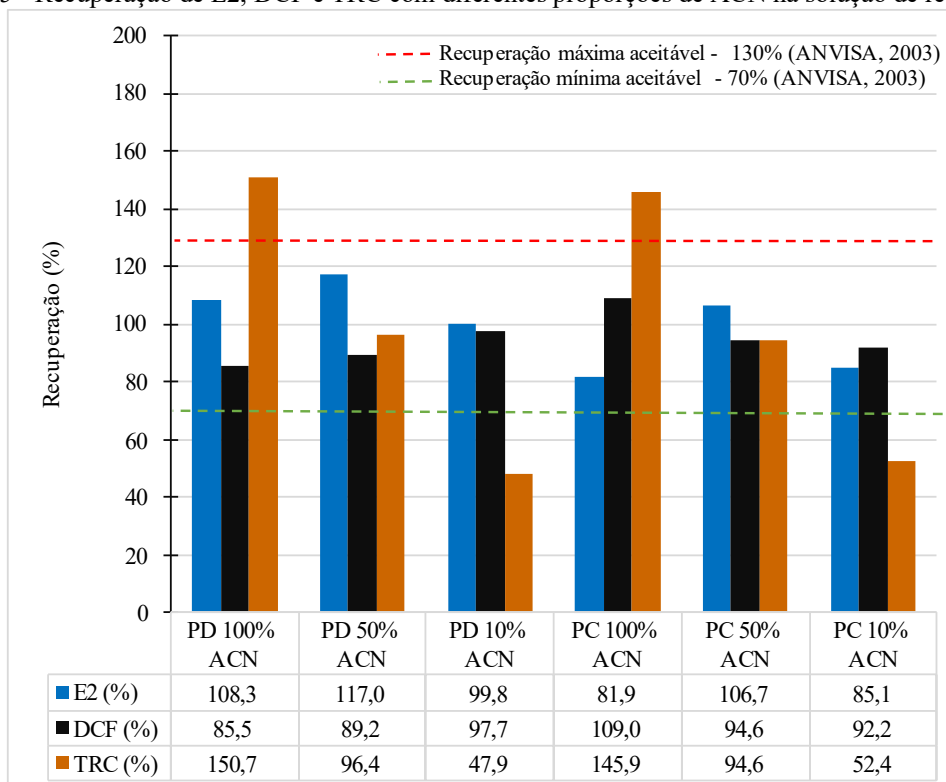
Para determinar a condição mais adequada de ressuspensão de amostra, foram testadas três diferentes proporções de Acetonitrila – ACN (10, 50 e 100% (v v⁻¹)), como solvente, em água ultrapura na solução de ressuspensão. A Figura 25 apresenta os resultados obtidos no experimento.

Para as três proporções de ACN avaliadas, os percentuais de recuperação de E2 e DCF, tanto na forma de Padrão Analítico - PD quanto de Produto Comercial – PC, obtidos, se encontram dentro faixa adequada (70 < Recuperação < 130%.) estabelecida por ANVISA (2003). Todavia, analisando as faixas de recuperação de TRC, tanto para PD quanto para PC, para as condições testadas, com concentração de ACN na solução de ressuspensão de 10%, os percentuais de recuperação foram inferiores ao mínimo de 70%, sendo 47,9% para PD e 52,4 % para PC. Analogamente, para condições com concentração de ACN de 100% os percentuais de recuperação são superiores ao valor máximo de 130%, sendo 150,7% para PD e 145,9 % para PC.

As variações observadas de recuperação de TRC, tanto na forma de PD quanto na forma de PC podem ser explicadas devido as próprias características químicas do composto, uma vez que, este é praticamente insolúvel em água, em condições de pH natural e apresenta boa solubilidade em alguns solventes, dentre eles a ACN (RUSZCZYK, 2021). Como nesse estudo durante o processo de secagem das amostras não foram adotadas etapas de correção de pH, essa premissa corrobora com o comportamento observado.

A variação na porcentagem de recuperação de TRC para diferentes concentrações de ACN evidenciou a necessidade de se realizar testes preliminares para definição do método de preparação de amostras para os analitos de interesse, sendo que neste caso, a aplicação de solução de ressuspensão com 50:50 de ACN:H₂O (v v⁻¹) demonstrou ser a condição mais adequada.

Figura 25 - Recuperação de E2, DCF e TRC com diferentes proporções de ACN na solução de ressuspensão



Legenda: Legenda: PD: padrão analítico; PC: produto comercial; ACN: acetonitrila;
Fonte: Autor (2023)

Assim sendo, para realizar o preparo de amostras, inicialmente, elas foram filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm, extraídas/concentradas por extração em fase sólida - SPE utilizando-se de cartuchos 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 graus HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura.

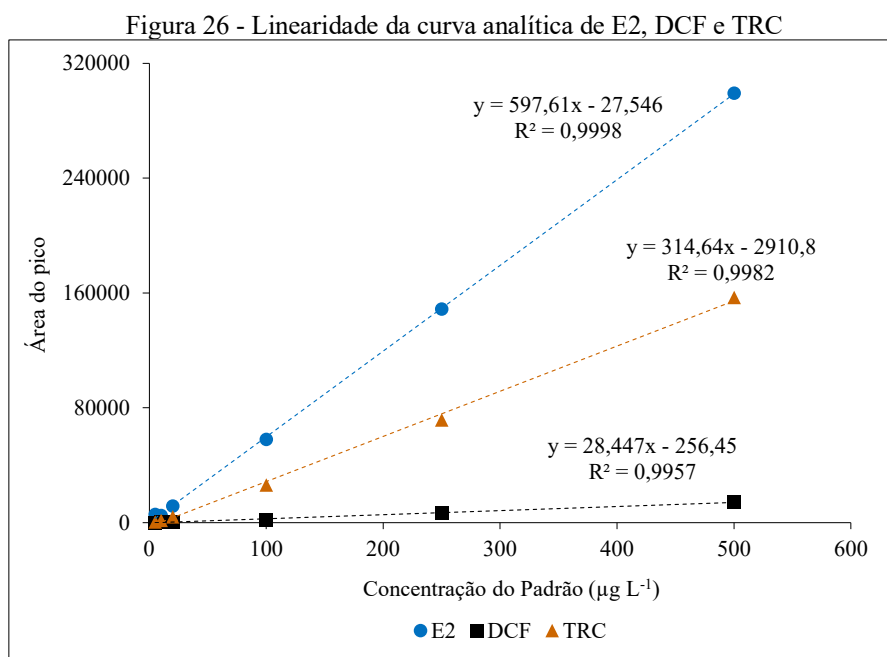
Em seguida, após a passagem de um dado volume específico das amostras de água, realizada sob vácuo (pressão de 100 a 300 mm Hg, em bomba da marca Tecnal, modelo TE-058), com vazão de cerca de 10 mL min⁻¹, contaminantes estudados adsorvidos foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila e o conteúdo foi seco em evaporador rotativo a

40°C e resuspenso com 1 mL de acetonitrila em água ultrapura 50% (v v⁻¹), conforme definido neste experimento, e em seguida filtradas em membranas de PVDF, com porosidade de 0,22 µm e armazenadas em *vials* de 2 mL de volume, com septo de camada dupla e tampa roscável acondicionada em freezer a -20 °C para posterior análise em UPLC/PDA.

5.1.3 Experimento A3 – Validação do método quali-quantitativo para análise de E2, DCF e TRC

5.1.3.1 Linearidade

As curvas analíticas elaboradas foram analisadas em triplicada e os picos cromatográficos de cada uma dos respectivos contaminantes estudados foram integrados para obtenção das áreas. Estas foram plotadas em relação as suas concentrações correspondentes, resultando em equações ajustadas e valores de coeficiente de determinação – R², conforme apresenta Figura 26.



Segundo Inmetro (2016), quanto maior a inclinação da curva, maior sua sensibilidade logo, o coeficiente angular/inclinação – a (Equação 1) da curva analítica ajustada, consiste num indicador direto da sensibilidade do método cromatográfico. Observado as curvas apresentadas na Figura 26, verificou-se a seguinte ordem decrescente de sensibilidade para os compostos analisados: E2 (a = 597,61) > TRC (a = 314,64) > DCF (a = 28,45).

Além de avaliar a sensibilidade do método, de acordo com ANVISA (2003) para linearidade deve ser determinado o coeficiente de correlação – r (Equação 3), cujo valor mínimo aceitável é 0,99. Para tanto, utilizando-se os coeficientes de determinação – R² (Equação 2), obtidos para as curvas analíticas ajustadas, foram calculados valores de r de 0,9999; 0,9978 e 0,9999 para E2, DCF e TRC, respectivamente, atendendo ao parâmetro estabelecido pela normativa.

Desta forma, considerando as curvas analíticas no intervalo de concentrações variando de 1,0 a 500 µg L⁻¹ para os contaminantes E2, DCF e TRC, bem como os valores de coeficiente de correlação – r, pode-se considerar que o método apresenta linearidade satisfatória, indicando que os resultados obtidos são diretamente proporcionais às respectivas concentrações dos analitos presentes nas amostras.

5.1.3.2 Limite de Detecção – LD e de Quantificação – LQ

Os valores de LD e LQ variam de acordo com o método de preparo da amostra. Para amostras que foram analisadas sem extração em SPE os valores de LD e LQ são obtidos com os dados da própria curva de calibração. Já para as amostras que foram extraídas, os valores de LD e LQ devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC empregado para cada amostra, resultando em valores inferiores (inversamente proporcionais) conforme apresenta a Tabela 14 e a Tabela 15.

Tabela 14 - Limites de detecção da curva analítica e do método de análise para E2, DCF e TRC.

Composto	LD curva (µg L ⁻¹)	LD Método de análise (ng L ⁻¹)				
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 100x	FC* = 50x	FC* = 20x
E2	1,8	3,5	7,1	17,7	35,5	88,7
DCF	3,1	7,2	14,4	36,0	144,1	180,1
TRC	1,9	3,7	7,4	18,5	36,9	92,3

FC- Fator de concentração

Fonte: Autor (2023)

Analisando os valores de LD da curva analítica para os contaminantes estudados (Tabela 14), observa-se que em ordem crescente os valores são LD_{E2} < LD_{TRC} < LD_{DCF}, indicando, assim como discutido no Item 5.1.3.1, que o método apresenta maior sensibilidade para E2, seguido de TRC e por fim DCF.

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 20, 50, 100,

250 e 500 vezes, uma vez que, foram utilizados estes volumes para o preparo de amostras no decorrer desta pesquisa. Tomando como base esses FCs e os contaminantes estudados deste estudo, observou-se valores de LD com concentrações da ordem de ng L^{-1} , indicando que o método tem capacidade de detecção dos compostos mesmo em concentrações á nível de traço.

Em relação as concentrações de LQ (Tabela 15), analogamente aos valores de LD da curva analítica, observou-se ordem crescente os valores $\text{LQ}_{\text{E2}} < \text{LQ}_{\text{TRC}} < \text{LQ}_{\text{DCF}}$, indicando assim, como discutido no Item 5.1.3.1, e previamente que o método apresenta maior sensibilidade para E2, seguido de TRC e por fim DCF.

Tabela 15 - Limites de quantificação da curva analítica e do método de análise para E2, DCF e TRC.

Composto	LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ Método de análise (ng L^{-1})				
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 100x	FC* = 50x	FC* = 20x
E2	5,9	11,8	23,7	59,1	118,3	295,7
DCF	12,0	24,0	120,1	24,0	240,2	600,4
TRC	6,2	12,3	24,6	61,5	123,1	307,6

FC- Fator de concentração
Fonte: Autor (2023)

Os valores de LDs e LQs observados na literatura para os contaminantes estudados variam significativamente. Para E2, Afifi *et al.*, (2016) utilizaram um HPLC-PDA acoplado a um detector de fluorescência e com condições otimizadas que resultaram em LD e LQ de 10 ng L^{-1} e 150 ng L^{-1} , respectivamente. Lekota *et al.*, (2020), utilizaram HPLC-DAD, o obtiveram LD e LQ de $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,083 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já, Yakupova *et al.*, (2022) utilizando um HPLC-UV obtiveram LD e LQ de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $56 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Para DCF, Wille *et al.*, (2010) utilizando UPLC-MS/MS obtiveram valor de LQ de $13,75 \mu\text{g L}^{-1}$, próximo ao encontrado neste trabalho de $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, Rigobello *et al.*, (2020), analisou por HPLC com detecção no ultravioleta – UV e extração em fase sólida, e encontraram limites de: LD de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, LQ de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já Ganesan *et al.*, (2020), utilizando um UPLC -MS/MS e preparo de amostra por derivatização obtiveram LD e LQ de $0,01 \text{ ng L}^{-1}$ e $0,08 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente.

Por fim, para TRC, Zheng *et al.*, (2011) utilizando um HPLC-UV em condições otimizadas de extração e derivatização obtiveram limites de: LD de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, LQ de $4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Kim; Han; e Choi (2013) com um método de quantificação e detecção de TRC em águas superficiais, obtiveram LD de 1 ng L^{-1} e LQ de 3 ng L^{-1} , utilizando um HPLC-DAD com extração em fase sólida *on-line*.

Deste modo, pode-se observar que os valores de LD e LQ podem variar substancialmente em função da instrumentação e metodologia de preparo de amostra

previamente a análise. Ademais, como os contaminantes estudados desta pesquisa ainda não apresentam valores máximos permitidos em águas de abastecimento para consumo humano na legislação brasileira, Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), e foram possíveis obter valores de LD e LQ da ordem de ng L^{-1} para todos os compostos, quando concentrados por SPE, os valores obtidos foram considerados aceitáveis.

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-corrída, avaliando no mesmo dia e intercorridas, em dias distintos. Além disso, foram verificadas as precisões de três diferentes níveis de concentração de amostras preparadas com PD e PC de E2, DCF e TRC e extraídas em SPE. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 -Valores de DPR das curvas analíticas de E2, DCF e TRC e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e intercorrida)

Comp.	DPR (%)		DPR (%) de recuperação com PD						DPR (%) de recuperação com PC					
	Curva		200 ng L^{-1}		500 ng L^{-1}		1000 ng L^{-1}		200 ng L^{-1}		500 ng L^{-1}		1000 ng L^{-1}	
	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter
E2	4,84	7,05	3,4	4,8	2,9	3,5	2,3	2,6	3,5	2,9	3,1	7,8	2,1	2,3
DCF	3,87	9,91	4,5	4,1	3,9	4,6	1,4	3,3	4,5	4,7	5,9	4,0	1,4	4,6
TRC	2,21	8,7	4,6	5,3	3,2	3,9	3,3	4,0	2,6	5,3	2,8	3,6	2,7	4,8

PA: Padrão analítico; PC: Produto comercial

Fonte: Autor (2023)

Observa-se que os valores médios de DPR para a curva analítica intra-corrída são inferiores ao limite recomendado por Anvisa (2003), todavia analisando os valores de DPR das curvas analíticas intercorridas resultaram próximos ou levemente superiores ao limite recomendado de 5%.

Ademais, analisando os valores de DPR referentes as amostras que passaram por processo SPE, observa-se que de modo geral os *interday* são maiores quando comparados com os valores *intraday*. Tal comportamento indica que provavelmente devido à alta sensibilidade do UPLC/PDA, mínimas variações na condições de operação, podem gerar alterações significativas entre as respostas das áreas de uma mesma amostra quanto esta for analisada em dias distintos. Observa-se também, que em três amostras o DPR *intraday* foi superior ao limite máximo de 5 % indicado por ANVISA (2003), sendo elas E2 – 500 ng L^{-1} - PC, TRC – 200 ng L^{-1} - PD e TRC – 200 ng L^{-1} - PC.

No entanto, Montagner et al. (2014) realizou a validação de um método cromatográfico para quantificação microcontaminantes em águas e obteve valores de DPR intra-corrída de até 23%, indicando que valores menores que 20% de DPR poderiam ser aceitáveis, para seu método, cujas curvas analíticas empregadas durante a validação eram compostas por concentrações baixas (menores que $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$).

A variação das respostas área do pico das concentrações testadas tendem a ser maiores para curvas analíticas com concentração mínimas baixas, como a deste trabalho ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$). A fim de verificar qual limite máximo permitido de DPR para o método cromatográfico desenvolvido nesta pesquisa, foi utilizada a equação adaptada de Horwitz, na qual é possível calcular qual o máximo desvio padrão aceitável em função da concentração do analito (HSE, 2002; MONTAGNER et al., 2014b). Conforme apresentado pela Equação 10.

$$DRP < 2^{(1-0,5 \log C)} \times 0,67 \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

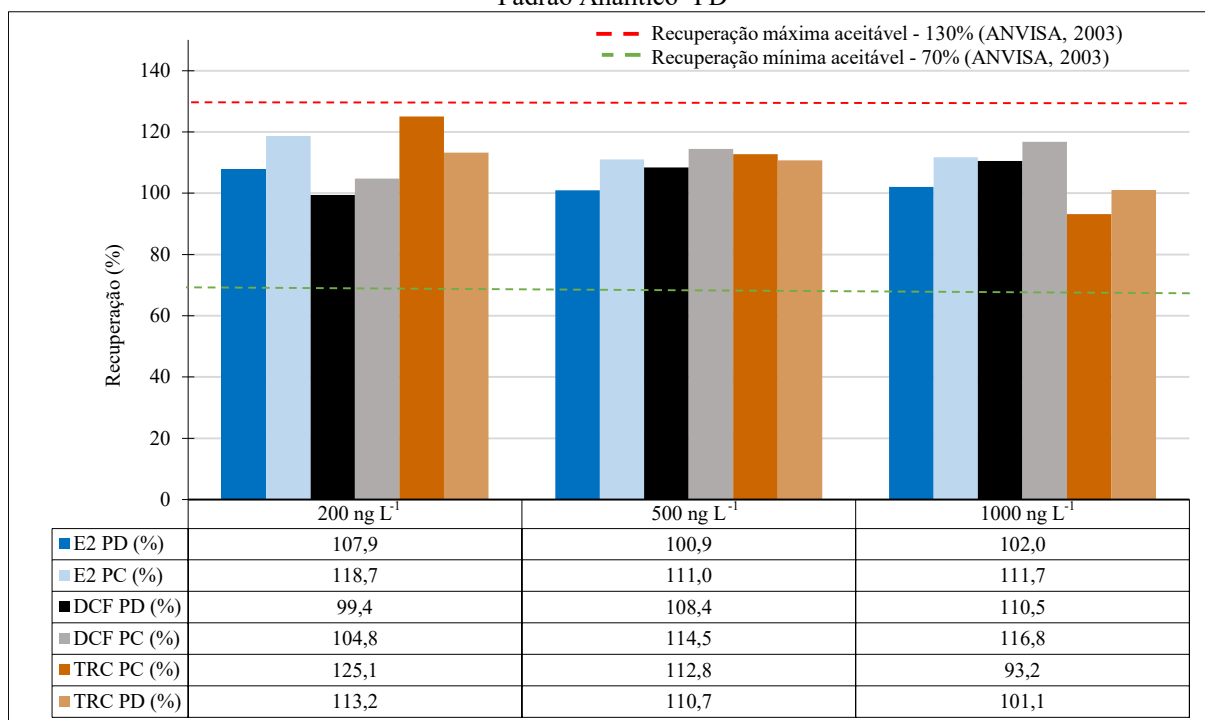
C = concentração do analito expressa em fração decimal ($1,0 \mu\text{g L}^{-1} = 1,0 \times 10^{-6} \text{g L}^{-1}$).

Considerando a equação de Horwitz, para os valores de DPR, das curvas analíticas e das amostras que passaram por concentração em SPE, contendo E2, DCF e TRC, poderiam apresentar valores de até 10,72%. Portanto, para a faixa de valores calculados para a precisão *intraday* e *intraday* para E2 (2,1 a 7,8 %), DCF (1,4 a 9,91 %) e TRC (2,6 a 8,7 %) indicam que o método cromatográfico é preciso.

Para avaliação da exatidão do método, ANVISA (2003) indica que amostras extraídas em SPE devem apresentar faixa de recuperação de 70 a 130% para métodos cromatográficos. Assim, foram testadas amostras em três níveis de concentração com uso de Padrão - PD e Produto Comercial – PC de E2, DCF e TRC conforme apresenta a Figura 27.

Para todos os compostos as porcentagens de recuperação obtidas com uso de PD e PC foram satisfatórias ($70 < \text{Recuperação} < 130\%$). Todavia, espera-se resultados de recuperação próximos a 100%, por resultar em concentrações mais próximas à real. Sendo assim, em geral, para E2 e DCF as recuperações de PD mantiveram-se mais próximas a este percentual, e mais baixas. Para TRC o mesmo só pôde ser observado para as amostras com concentração de 500ng L^{-1} de PD e PC, enquanto para as demais os valores se alteram, mas ainda dentro da faixa considerada adequada por ANVISA (2003).

Figura 27 - Recuperação de E2, DCF e TRC em três concentrações com uso dos contaminantes na forma de Padrão Analítico- PD



Fonte: Autor (2023)

Os resultados obtidos neste estudo condizem com os observados pela literatura. Kuster *et al.*, (2009) observaram valores de recuperação e DPR-intra para E2 de 82%(DPR = 5 %) para amostras fortificadas com 100 ng L⁻¹. Já Cais (2016), obteve valores de recuperação e DPR-intra para E2 de 95,8% (DPR = 1,7%) para amostras fortificadas com 500ng L⁻¹. Rigobello *et al.*, (2020) , obteve recuperações de 101; 96 e 96% de DCF, com DPR intra-corrida de 1,13; 1,37 e 1,84% e intercorrida de 0,96; 3,56 e 2,62% para amostras fortificadas com 3, 500 e 1000 ng L⁻¹, respectivamente. Wille (2010) verificou recuperação média de DCF de 101%, para amostras de água marinha.

Enquanto para TRC, Kim; Han; e Choi (2013), para amostras contendo de 0,01 a 168 µg L⁻¹, obtiveram recuperações variando de 71 a 111 % (7%<DRP>15%). (MADIKIZELA; MUTHWA; CHIMUKA, 2014), para amostras fortificadas com 1000,0 µg L⁻¹ de TRC, obtiveram valores de recuperação variando entre 71 e 112 %. Sendo assim, de modo geral, para os contaminantes E2, DCF e TRC, os resultados obtidos para precisão e exatidão condizem com os observados na literatura consultada.

Desta forma, considerando que os valores de DPR obtidos foram menores que o determinado pela equação de Howitz (10,72%), 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

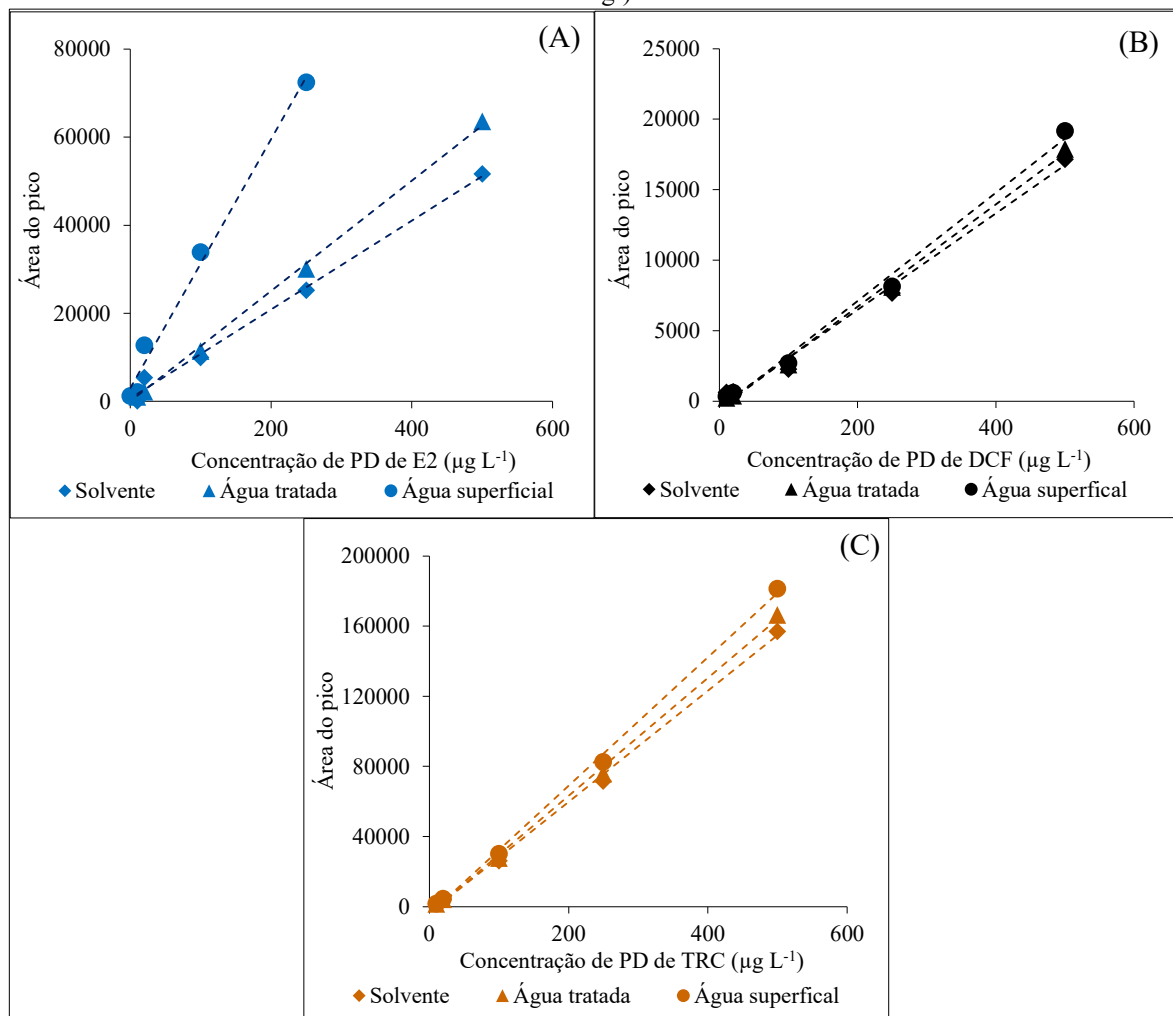
Os resultados referentes ao efeito matriz – EM podem ser observados na Tabela 17 e na Figura 28 (A, B e C).

Tabela 17 - Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de E2, DCF e TRC em diferentes matrizes

Composto	Efeito Matriz		Solvente		Água Tratada - AT		Água Superficial - AS	
	AT	AS	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²
E2	26	44	$y = 100,98x + 671,26$	0,9936	$y = 127,58x - 807,88$	0,9992	$y = 282,81x + 2977,1$	0,9882
DCF	6	12	$y = 34,174x - 350,1$	0,992	$y = 36,262x - 550,21$	0,9967	$y = 38,396x - 572,24$	0,9926
TRC	6	16	$y = 316,92x - 3667,2$	0,9982	$y = 335,94x - 3887,2$	0,9982	$y = 366,17x - 4237,1$	0,9982

EM – Efeito Matriz; AT – Água Tratada; AS – Água Superficial; S- Solvente
Fonte: Autor (2023)

Figura 28 - Curvas analíticas de E2, DCF e TRC preparadas em solvente, água tratada e água superficial (Rio Tibagi)



Fonte: Autor (2023)

Para os compostos E2, DCF e TRC, observou-se, de maneira geral à ocorrência de realce (+) dos valores de áreas para as matrizes de Água Tratada – AT e água bruta do rio Tibagi, denominada Água Superficial – AS, neste experimento. As áreas obtidas nos pontos das curvas dessas matrizes foram superiores em comparação com a dos pontos da curva utilizando solvente (acetonitrila). Para os compostos analisados foram observados valores de realce de 26 e 44 para E2, 6 e 12 para DCF e 6 e 16 para TRC, para águas AT e AS, respectivamente.

A análise de EM em métodos analíticos visa determinar o nível de supressão (-) ou de realce (+) das áreas dos picos cromatográficos obtidos em amostras com mesma concentração, porém em diferentes matrizes. Os valores de EM estão diretamente relacionados com instrumentação empregada no método, composições das matrizes, contaminantes estudados bem como da razão matriz/analito.

Em cromatógrafos líquidos acoplados a detector de fotodiodos (UPLC/PDA), como deste estudo o princípio de detecção do analito de maneira simplória pode ser descrito como a resposta de absorção de luz dos compostos, em um comprimento de onda pré-determinado, compreendido entre as regiões visível e ultravioleta. Desta forma, matrizes complexas podem conter compostos com resposta à absorção de luz no mesmo tempo e comprimento de onda do analito de interesse, aumentando a área do pico obtido, causando realce (+).

Ademais não foram encontrados trabalhos que determinaram o EM para os compostos de interesse (E2, DCF e TRC), utilizando as mesmas matrizes deste estudo em detector de fotodiodos- PDA.

Por fim, Montagner *et al.*, (2014), descreve que os efeitos de realce e supressão contidos em amostras complexas como água superficial, pode ser minimizado removendo possíveis interferentes, a partir da adoção de etapa de limpeza do cartucho de SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e a eluição dos analitos.

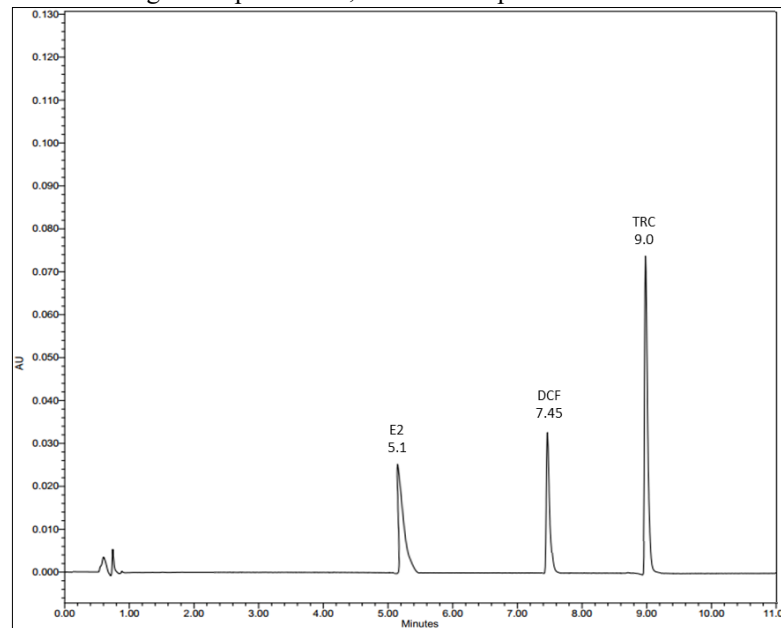
5.1.3.5 Especificidade/Seletividade

A Figura 29 e a Figura 28 apresentam os cromatogramas típicos dos contaminantes de E2, DCF e TRC para curva analítica e para água bruta do rio Tibagi fortificada, respectivamente, com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos.

De modo geral, pode-se observar que para a água bruta (Figura 28), os picos são maiores, evidenciando a presença de outros compostos nesta matriz, corroborando o efeito de realce (+) observado no Efeito Matriz. Entretanto, as leituras dos brancos não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de retenção de E2 (5,1 min), DCF

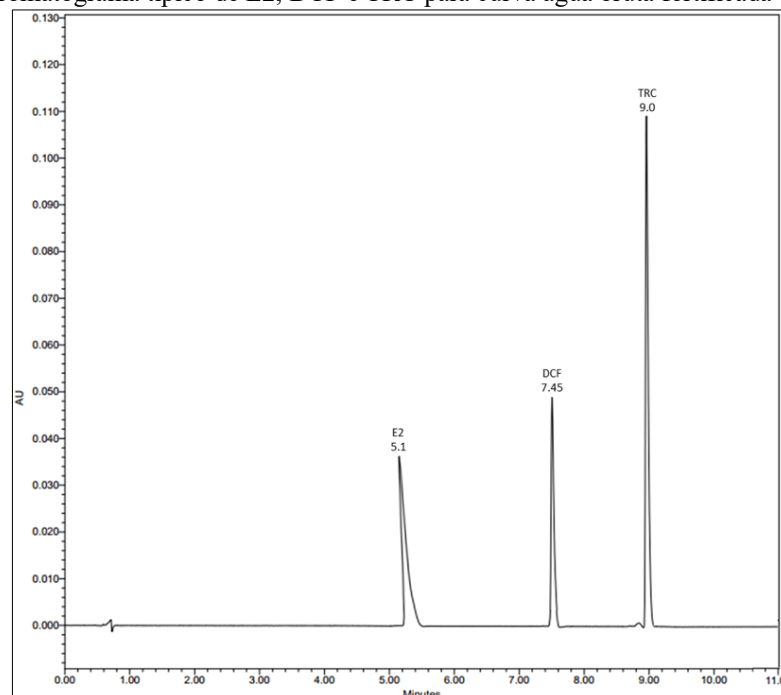
(7,45 min) e TRC (9,0 min), nem ruídos na linha de base, fato que confirmou a inexistência de componentes das matrizes (solvente, água superficial) que interferissem na especificidade/seletividade. Além disso, não houve significativa variações nos tempos de retenção dos compostos comparando ambas as matrizes. Sendo assim, o método foi considerado específico/seletivo para E2, DCF e TRC.

Figura 29 - Cromatograma típico de E2, DCF e TRC para curva analítica com $100 \mu\text{g L}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

Figura 30 - Cromatograma típico de E2, DCF e TRC para curva água bruta fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

5.2 FASE B - SELEÇÃO DO ADSORVEDOR MAGNETIZADO E CARACTERIZAÇÃO

Para realização dos Experimentos das Fases B e C, foram utilizadas Águas de Estudo – AEs, fortificadas com E2, DCF e TRC nas formas de PC. A Tabela 18 apresenta as características das AEs, bem como as concentrações obtidas para cada um dos contaminantes estudados.

Tabela 18 - Águas de Estudo, experimento e respectivas concentrações teóricas de PC de E2, DCF e TRC.

Abreviatura	Matriz da água de estudo	Experimento empregado	Concentração dos compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
			E2	DCF	TRC
AE-1	Água ultrapura	B1 e B2	786,2	1153,4	979,5
AE-2	Água bruta do rio Tibagi	C1, C2 e C3	57	67,8	44,9
AE-3	Água bruta do rio Tibagi	C4	50,8	48,8	45,6

Fonte: Autor (2023)

5.2.1 Experimento B1 – Determinação das eficiências adsorptivas

Para avaliar a capacidade adsorptiva dos materiais empregados para remoção dos contaminantes estudados, utilizou-se a água de estudo - AE-1 (Tabela 7), composta por água ultrapura fortificada com PC de E2, DCF e TRC, apresentando concentrações de 786,2; 1153,4 e 979,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, conforme a Tabela 18.

A Figura 31 apresenta as concentrações residuais de E2, DCF e TRC após o tempo de contato de 30 minutos, acompanhadas do percentual de remoção obtidas com a dosagem de 100 mg L^{-1} de CAPs e ZEOs com e sem magnetização. Para avaliar a diferença entre as médias de remoção de E2, DCF e TRC foi realizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$), apresentado na Tabela 19, Tabela 20 e Tabela 21, respectivamente.

Considerando o composto E2, analisando a Figura 31, e a Tabela 19, para o intervalo de confiança de 3,96% do teste de Tukey, observa-se que as eficiências médias de remoção não diferem entre si para os CAPs 5 e 16 com e sem magnetização. Já para as ZEOs, a eficiência da ZEO2 (24%) foi maior que a observada para a ZEO1 (16,8%). No entanto, assim como nos CAPs o processo de magnetização não alterou significativamente a capacidade adsorptiva dos materiais (ZEO1mag = 17,9% e ZEO2mag 20,3%).

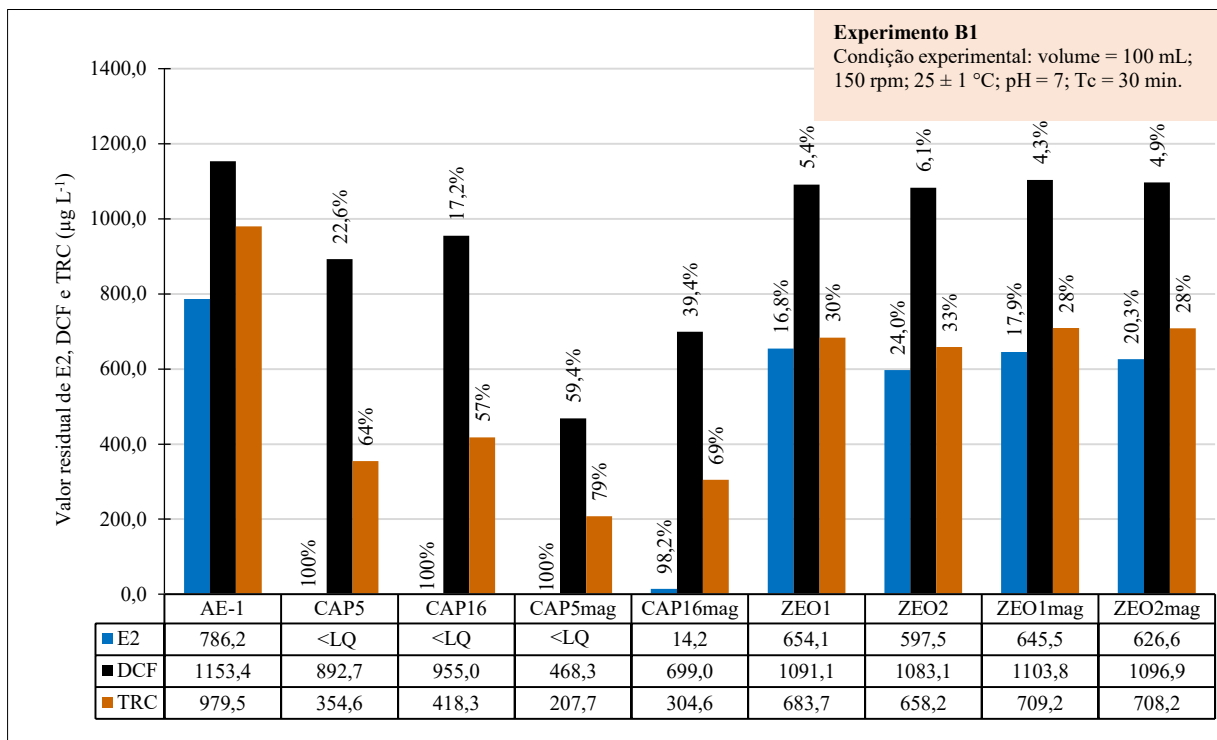
Do mesmo modo, não houve diferenças significativas entre si para as zeólitas, na remoção de DCF e TRC (ZEO1 – 5,4 e 30,2% e ZEO2 – 6,1 e 32,8%, respectivamente), e o

processo de magnetização não alterou significativamente suas eficiências adsorptivas (ZEO1mag – 4,3 e 27,6% e ZEO2 – 4,9 e 27,7%, respectivamente).

Considerando os compostos DCF e TRC, analisando a Figura 31, Tabela 20 e a Tabela 21, para o intervalo de confiança de 10,14 e 9,59 %, do teste de Tukey, respectivamente, observa-se que as eficiências médias de adsorção do CAP5 e CAP16 não diferem entre si, tendo resultado para o DCF e TRC, eficiências médias de adsorção de 22,6 e 68,3% para o CAP5 e de 17,2 e 53,3%, para CAP16, respectivamente.

Além disso, observa-se que o processo de magnetização favoreceu a adsorção tanto de DCF quanto de TRC, para ambos os CAPs, resultando em eficiências médias de adsorção para DCF e TRC de 59,4 e 78,7%, para CAP5mag e de 39,4 e 68,9%, para CAP16mag, respectivamente.

Figura 31 - Experimento B1: Concentração residual de E2, DCF e TRC e percentual de remoção para os adsorvedores utilizados



Fonte: Autor (2023)

Tabela 19 - Comparação das eficiências médias de remoção de E2 utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 3,9%

Materiais	CAP5	CAP16	CAP5mag	CAP16mag	ZEO1	ZEO2	ZEO1mag	ZEO2mag
Remoção de E2 (%)	100 a	100 a	100,0 a	98,2 a	16,8 d	24,0 b	17,9 c; d	20,3 b; c

(*) Remoções médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%.

Tabela 20 - Comparação das eficiências médias de remoção de DCF utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 10,1%

Materiais	CAP5	CAP16	CAP5mag	CAP16mag	ZEO1	ZEO2	ZEO1mag	ZEO2mag
Remoção de DCF (%)	22,6 c	17,2 c	59,4 a	39,4 b	5,4 d	6,1 d	4,3 d	4,9 d

(*) Remoções médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%.

Tabela 21 - Comparação das eficiências médias de remoção de TRC utilizando teste de Tukey, com diferença mínima significativa de 9,6%

Materiais	CAP5	CAP16	CAP5mag	CAP16mag	ZEO1	ZEO2	ZEO1mag	ZEO2mag
Remoção de TRC (%)	63,8 c; b	57,3 c	78,7 a	68,9 b	30,2 d	32,8 d	27,6 d	27,7 d

(*) Remoções médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%.

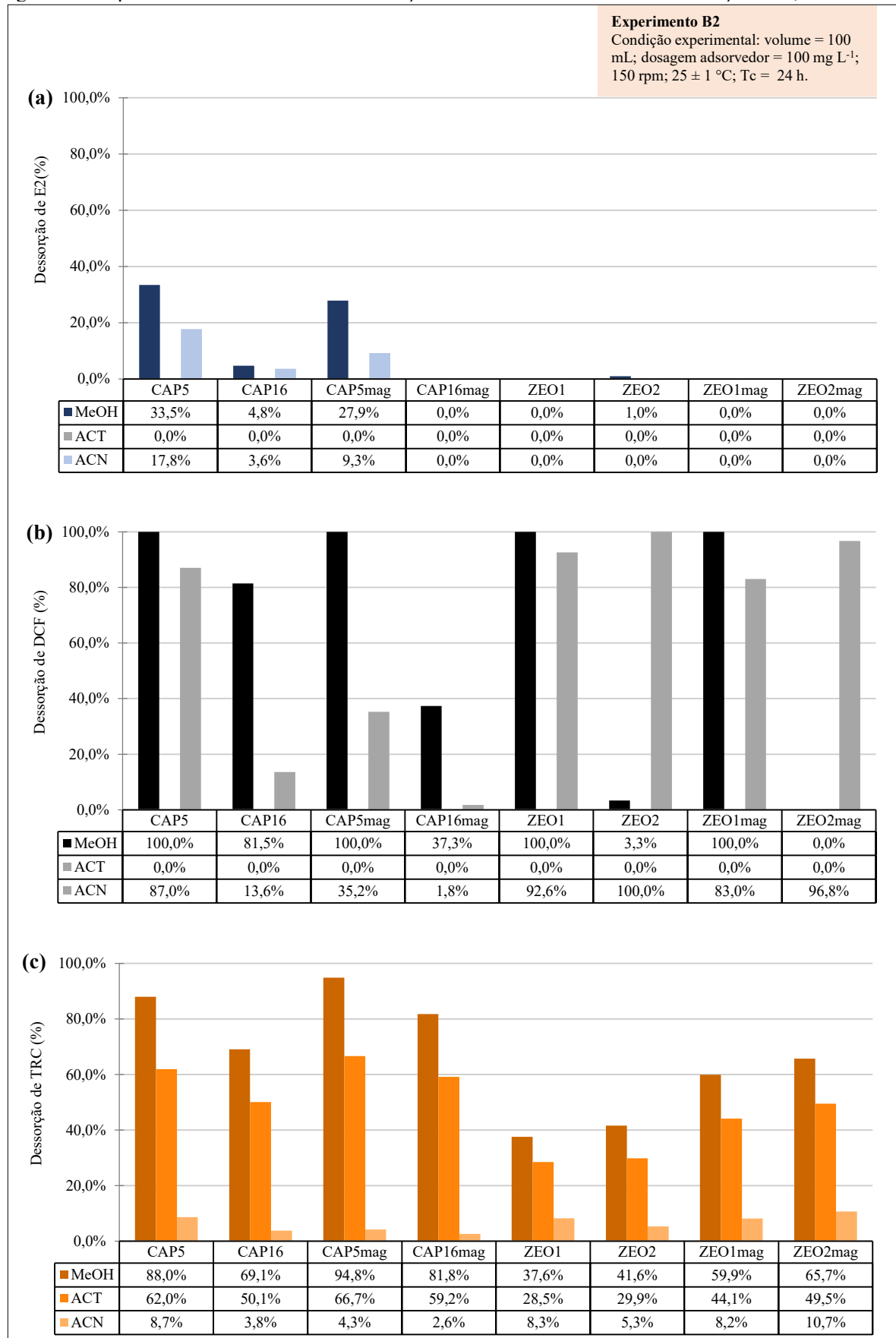
Por fim, para a mesma AE-1 e dosagem de adsorvedores, considerando uma situação mais próxima da real, com presença simultânea de todos os contaminantes estudados, o material adsorvedor que apresentou as maiores remoções de E2, DCF e TRC foi o CAP5mag, com 100,0; 59,4 e 78,7 %, respectivamente, sendo, então, o adsorvedor magnetizado de maior eficiência dentre os estudados.

Vale ressaltar que a discussão do comportamento adsorptivo observado nesse experimento, será apresentada posteriormente no item 5.2.3 com base na caracterização complementar dos materiais.

5.2.2 Experimento B2 – Determinação das condições de dessorção

Analisando a Figura 32(a), observa-se que as maiores eficiências de dessorção de E2 para os CAPs, foram obtidas com emprego de metanol - MEOH, seguido de acetonitrila - ACN, e que dentre as ZEOs, a recuperação do contaminante foi praticamente nula para todas as condições. Desta forma, considerando os CAPs, a seguinte ordem decrescente de eficiência de dessorção foi observada CAP5>CAP5mag>CAP16, sendo que não foi possível recuperar o contaminante do CAP16mag.

Figura 32 - Experimento A2: Percentual de dessorção dos materiais adsorvedores em relação a E2, DCF e TRC.



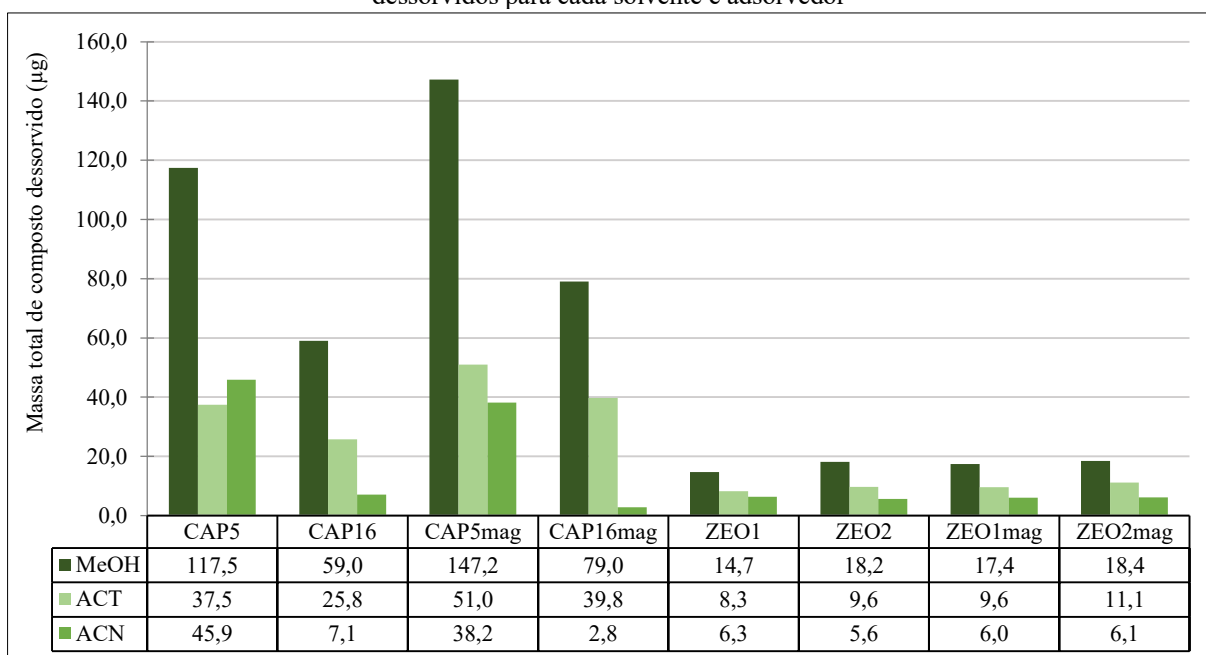
Fonte: Autor (2023)

Em relação ao DCF (Figura 32b), as eficiências de dessorção do composto para os CAPs seguiram a mesma ordem decrescente observada para o E2 CAP5>CAP5mag>CAP16>CAP16mag. Já as ZEOs apresentaram uma eficiência maior quanto à dessorção de DCF utilizando MeOH e ACN. Considerando o solvente MeOH, a ZEO1 e ZEO1mag apresentaram eficiência de 100% de recuperação, seguidas somente da ZEO2 com 3,3 %, enquanto para ACN, foram obtidos percentuais de recuperação de 83 a 100 %, na seguinte ordem decrescente ZEO2> ZEO2mag>ZEO1>ZEO1mag.

Por fim, analisando a Figura 32(c), observa-se que para o composto TRC as eficiências de dessorção foram maiores para os solventes MeOH seguido de ACT. De modo geral, os maiores percentuais de dessorção foram obtidos com os CAPs, obedecendo a seguinte ordem decrescente, para ambos os solventes: CAP5mag>CAP5>CAP16mag>CAP16.

O resultado do somatório das massas totais contaminantes estudados (E2, DCF e TRC) dessorvidos para cada solvente e adsorvedor é representado na Figura 33.

Figura 33 - Experimento B2: Somatório das massas totais dos contaminantes estudados (E2, DCF e TRC) dessorvidos para cada solvente e adsorvedor



Fonte: Autor (2023)

A literatura indica que a eficiência de dessorção de contaminantes em solventes orgânicos pode estar relacionada como as polaridades destes (NEMULENZI et al., 2009; DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2014; RAZMKHAH et al., 2018). Os contaminantes estudados empregados nesse estudo podem ser considerados apolares (baixa polaridade), por apresentar valores superiores a 3,5 de Log- K_{ow} , (coeficiente partição octanol/água), sendo que em pH=7,

os valores de log-Kow para E2, DCF e TRC são: $\log\text{-Kow}_{\text{E2}} = 4,01$; $\log\text{-Kow}_{\text{DCF}} = 4,51$ e $\log\text{-Kow}_{\text{TRC}} = 4,76$ (SOUZA, 2014; TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

O Log-Kow indica a afinidade/capacidade de interação entre um composto e um solvente apolar (como octanol) ou por solventes polares, como a água. Desta forma, valores mais elevados indicam maior lipofilicidade (atração solventes apolares), já valores mais baixos, como E2, DCF e TRC, indicam moléculas mais hidrofílicas, mais solúveis e com maior afinidade por água (LI et al., 2018).

Além disso, os solventes empregados neste estudo apresentam a seguinte ordem decrescente de polaridade: $\text{MeOH} > \text{ACT} > \text{ACN}$. Logo, esperava-se que os percentuais obtidos seguissem a seguinte ordem decrescente de eficiência de dessorção: $\% \text{MeOH} > \% \text{ACT} > \% \text{ACN}$.

De acordo com a Figura 33, as maiores eficiências de dessorção foram obtidas com o emprego do solvente MeOH, indicando que a facilidade de solubilização dos compostos nesse solvente (polar) influenciou no processo de dessorção. Todavia, analisando as eficiências de dessorção de E2 e DCF, isoladamente (Figura 30(a) e Figura 30 (b)), observa-se que o solvente ACT não foi capaz de dessorver os compostos para nenhuma das condições aplicadas, resultando na ordem decrescente de eficiência de dessorção: $\% \text{MeOH} > \% \text{ACN} > \% \text{ACT}$. Esse comportamento apesar de divergir parcialmente do esperado, pode estar relacionado com os processos envolvidos na adsorção dos compostos, uma vez que estes podem ocorrer por diversas interações físicas e químicas com adsorvedor, como hidrofobicidade, polaridade, interações π - π e pontes de hidrogênio (MORENO-CASTILLA, 2004; LLADÓ et al., 2015; ALVES PIMENTA et al., 2020; FRANCISCO FUKUMOTO et al., 2022;).

Já analisando a eficiência de dessorção de TRC, as maiores eficiências de dessorção seguem a seguinte ordem decrescente, esperada, $\% \text{MeOH} > \% \text{ACT} > \% \text{ACN}$, corroborando com a premissa apresentada.

Apesar das divergências de comportamento de dessorção na análise dos compostos de maneira isolada (Figura 32 (a) e Figura 32 (b)), considerando a somatória das massas totais dos analitos dessorvidos (Figura 33), com exceção do CAP5, pode-se constatar que as maiores eficiências de dessorção dos compostos ocorre em MeOH, seguido de ACT e ACN, indicando que a afinidade/capacidade de interação e/ou solubilização dos contaminantes estudados provavelmente foi um fator relevante no processo de dessorção de maneira geral.

Por fim, tomando como base os resultados obtidos nesse experimento, bem como do experimento B1, o CAP5mag foi o adsorvedor magnetizado selecionado – AMS de maior

eficiência, considerando seu desempenho nos processos de adsorção e dessorção de E2, DCF e TRC.

5.2.3 Caracterização complementar do adsorvedor magnetizado selecionado - AMS

Analisando os valores de NI e IAM dos materiais empregados, apresentados na Tabela 22, verifica-se que o CAP5 (com e sem magnetização) apresentou maiores valores de NI e IAM, quando comparado com os CAP16 (com e sem magnetização) e, as maiores eficiências de adsorção observadas no Experimento B1, em relação ao DCF e TRC.

Todavia, considerando as características dos materiais após o processo de magnetização (CAP5mag e CAP16mag), e as pequenas massas moleculares de E2, DCF e TRC (272,4; 318,13 e 289,54 g mol⁻¹, respectivamente), esperava-se que os materiais adsorvedores com maiores valores de NI (não magnetizados), resultassem em maiores eficiências de remoção dos contaminantes estudados. No entanto, não foi possível estabelecer uma correlação aceitável entre a eficiência observada no Experimento B1, após o processo de magnetização (CAP5mag e CAP16mag) e os índices de caracterização utilizados, uma vez que a adsorção foi aumentada, para DCF e TRC (Experimento B1) e o NI substancialmente reduzidos (CAP5mag = 50,3% e CAP16mag 40%). Logo, infere-se que o processo de magnetização pode ter atribuído características físico-químicas que favoreceram a adsorção.

Observou-se também que, após a magnetização, os adsorvedores passaram a não atender ao requisito da NBR 11834/1991, que estabelece o valor mínimo de 600 mg g⁻¹ do NI para sua utilização no tratamento de águas. Tal redução pode ter ocorrido devido à ocorrência de mudanças morfológicas na superfície dos adsorvedores, possivelmente obstruindo seus poros, devido ao recobrimento da superfície pelas partículas superparamagnéticas. Além disso, a norma não cita limites mínimos em relação ao IAM na referida norma.

Vale ressaltar que não foi possível viabilizar a caracterização em relação ao NI e IAM para as zeólitas empregadas neste trabalho, devido à predominância de macroporos neste material. Todavia, as baixas eficiências observadas pelas ZEOs em comparação aos carvões ativados podem ser explicadas por sua composição de alumino silicato negativamente carregado, contrabalanceado usualmente por íons de sódio, potássio, cálcio entre outros, com baixa afinidade por compostos hidrofóbicos como os empregados neste estudo (Tabela 8) (FOO; HAMEED, 2011; JAFARI et al., 2020; SYAFALNI et al., 2013; XIANG et al., 2021; ZHANG et al., 2017).

Tabela 22 - Caracterização dos adsorvedores utilizados quanto ao NI e ao IAM

Adsorvedor	NI	IAM
	(mg g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)
CAP5	942	134
CAP16	780	112
CAP5mag	549	121
CAP16mag	468	96

NI: número de iodo; IAM: índice de azul de metileno; CAP: carvão ativado pulverizado; CAP mag: carvão ativado pulverizado magnetizado.

Fonte: Autor (2023)

Adicionalmente, foi realizada a caracterização em relação à área de superfície específica – Área de BET e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro (Tabela 23).

Os dados apresentados na Tabela 23 corroboram com os observados na Tabela 22, para o AMS (CAP5mag), visto que houve a redução de cerca de 39,3% da área superficial específica de microporos e de 31,2 % do volume específico em função dos microporos após o processo de magnetização. Semelhantemente, para o CAP16mag o processo de magnetização acarretou uma redução de 47% da área superficial específica BET e 44 % do volume específico em função do tamanho do poro. Sendo assim, estes dados confirmam, assim como observado para o NI, que a magnetização empregada resultou na redução da área superficial de BET e do volume específico de microporos do carvão.

Tabela 23 - Caracterização dos adsorvedores utilizados quanto à área superficial específica BET e volume específico em função do tamanho do poro

Material	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)			Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)						
	microporos	mesoporos	total	microporos	mesoporos	total				
CAP5	609,90	70%	267,80	30%	874,70	0,25	46%	0,29	54%	0,55
CAP16	735,15	87%	109,85	27%	845,00	0,31	73%	0,12	27%	0,43
CAP5mag	370,45	55%	302,37	45%	672,82	0,17	33%	0,34	67%	0,52
CAP16mag	386,09	69%	173,29	31%	559,38	0,17	46%	0,21	54%	0,38

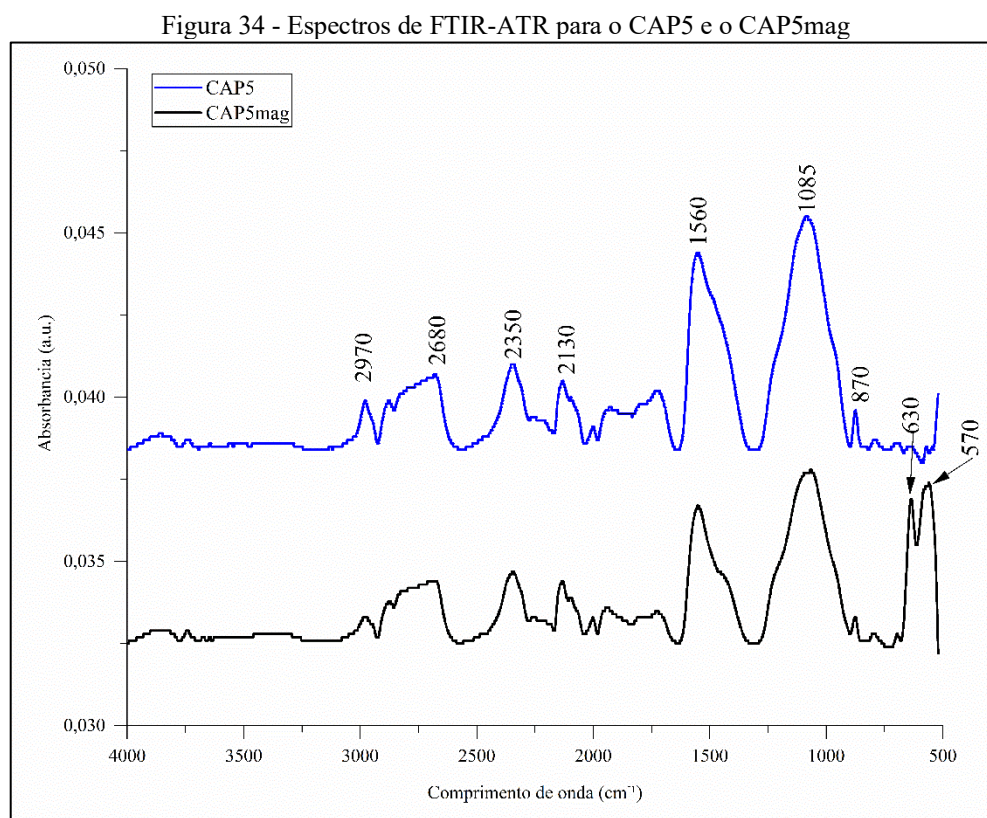
Fonte: Autor (2023)

De modo a complementar a discussão sobre o comportamento observado no Experimento B1 e as características observadas a partir da caracterização em relação a porosidade dos carvões, foram realizadas análises complementares de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando sensor de Reflectância Total Atenuada

– FTIR-ATR (item 4.3.4.1), de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (item 4.3.4.2) e de Isoterma de Adsorção para o MAS (item 4.3.4.3).

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

Foram obtidos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao módulo de Reflectância Total Atenuada – FTIR-ATR do CAP5 e o CAP5mag, antes do uso nos experimentos de adsorção, a fim de avaliar possíveis alterações geradas pelo processo de magnetização, conforme apresenta a Figura 34.



Fonte: Autor (2023)

De maneira geral, para ambos os materiais, podem ser observados os picos proeminentes para os comprimentos de onda de 2970, 2680, 2350, 2130, 1560, 1085 e 870 cm^{-1} . As bandas 2970 cm^{-1} e 2680 estão relacionadas à vibrações e estiramento de ligações C-H (como -CH₃ e -CH₂) (EL-HENDAWY, 2006; REZA; AHMARUZZAMAN, 2015; LIU et al., 2020a; MANDAL et al., 2021). O pico de 2350 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento e vibração do grupo alcino, C≡C (GUPTA et al., 2013; WANG et al., 2010). O pico referente a 2130 cm^{-1} está relacionado com a vibração de C=N (LI et al., 2004; ZHANG et al., 2021). A

banda de 1560 cm^{-1} corresponde a presença de ligações C=C, oriundas do grupo alceno (AZAM et al., 2020; LI et al., 2020a; WANG et al., 2015). O pico em 870 cm^{-1} está associado a presença de grupos alquila -CH (DERKACHEVA et al., 2021).

Observa-se no espectro correspondente ao CAP5mag, o surgimento das bandas, de 570 e 630 cm^{-1} . A faixa de absorção forte entre 570 e 630 cm^{-1} corresponde à presença de nanopartículas superparamagnéticas, originada por vibrações de Fe-O, comprovando sua incorporação ao carvão ativado após o processo de magnetização (RAMANATHAN et al., 2005; MALHOTRA; CHOI, 2010; BAJAJ; BORDBAR et al., 2014; ZHAO; LI; LI, 2014; SALEH; TUZEN; SARI, 2017; AZAM et al., 2020).

Observa-se que no CAP5mag, ocorreram diminuições da intensidade dos picos mais proeminentes, (2970 , 2680 , 2350 , 2130 , 1560 , 1085 e 870 cm^{-1}), de maneira generalizada, que decorreu possivelmente em decorrência do recobrimento da superfície pelas nanopartículas superparamagnéticas que foram impregnadas ao material adsorvedor. A presença de ligações C=C (1560 cm^{-1}), C-H (2970 cm^{-1}), -CH (870 cm^{-1}), o surgimento de grupos oxigenados Fe-O (570 a 630 cm^{-1}) no CAP5mag antes do uso e as características de polaridade e solubilidade dos compostos (Tabela 8), podem justificar as possíveis interações entre os adsorvedores e os contaminantes estudados, gerando uma possível explicação de sua eficiência de adsorção (%E2>%TRC>%DCF) obtida no Experimento B1.

Em relação ao E2, por se um composto lipossolúvel, de baixa polaridade, que possui o maior número de anéis orgânicos na molécula dentre os estudados, inclusive um aromático (Tabela 8), a literatura indica que os anéis de benzeno do composto tendem a gerar interações, do tipo *π -stacking*, com grupos olefínicos (C=C, 1560 cm^{-1}) e de Van der-Waals, com materiais hidrofóbicos como o CAP5 e CAP5mag. Isso ocorre, devido a baixa intensidade de bandas de grupos oxigenados OH, observadas nos espectros, corroborando com os maiores valores de remoção deste composto por ambos materiais ($\approx 100\%$), observadas no Experimento B1 (ZHANG; ZHOU et al., 2014; ZHANG et al., 2020).

O TRC por sua vez, possui dois anéis aromáticos ligados por ponte do tipo éter com apenas um grupo O-H que poderia fazer ligação de hidrogênio com a água, facilitando sua adsorção (Tabela 8), Somado a isso, Mohd Khori et al.,(2018), relacionam a presença dos grupos alquila (870 cm^{-1} , -CH), como possíveis responsáveis pela adsorção de TRC em materiais hidrofóbicos. Já a menor eficiência de adsorção de DCF, em relação a E2 e TRC pode ser explicada por este ser um sal orgânico, muito mais solúvel em água que os outros compostos (Tabela 8).

Apesar da ocorrência da diminuição da intensidade dos picos mais proeminentes, (2970, 2680, 2350, 2130, 1560, 1085 e 870 cm^{-1}), a presença de Fe-O (570 a 630 cm^{-1}) no AMS pode justificar a maior eficiência do material em relação ao CAP5, na adsorção de DCF e TRC, uma vez que estes compostos podem ligar-se à superfície da nanopartícula de magnetita, tanto nos sítios vagos, quanto por substituição dos ligantes passivantes da nanopartícula.

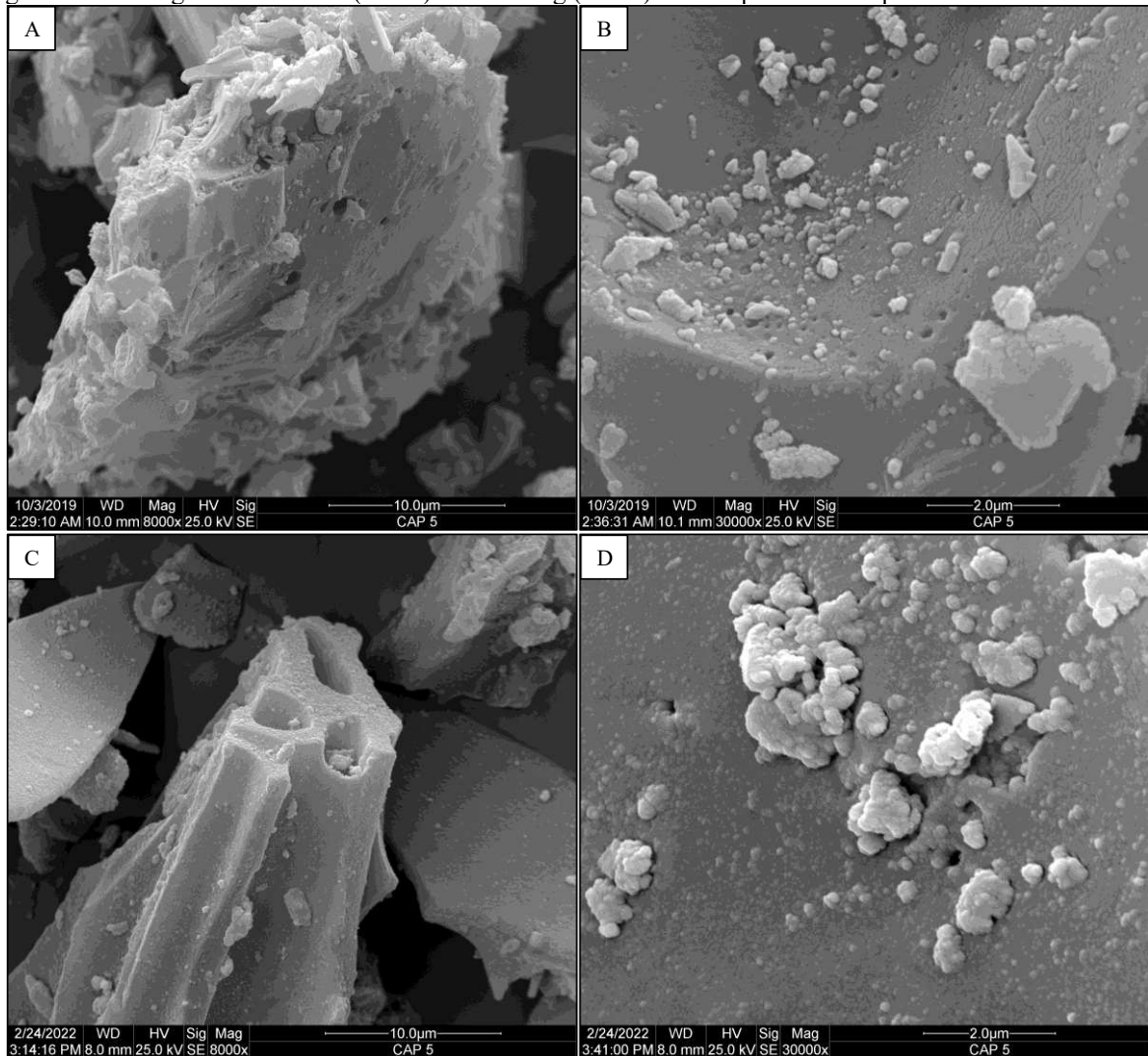
5.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura – MEV, assim como o FTIR-ATR, foi realizada em caráter exploratório para complementar a caracterização do material adsorvedor selecionado. Para tanto, foram utilizadas aproximações de 8.000 e 30.000 vezes para os CAPs 5 e 5mag, com o intuito de identificar possíveis alterações morfológicas ocorridas na superfície do carvão em decorrência de sua magnetização.

Comparando-se os CAP5 (Figura 35 A e B) e CAP5mag (Figura 35 C e D), pode-se verificar a presença de cristais irregulares. Além disso, observa-se que o CAP5mag (Figura 35 C e D) apresenta maior rugosidade quando comparado ao CAP5 (Figura 35 A e B), que por sua vez, apresenta uma superfície mais lisa. Essa característica pode ter se dado em decorrência do processo e magnetização, uma vez que a camada de revestimento “mais irregular” observada no CAP5mag é atribuída à impregnação de nanopartículas superparamagnéticas na superfície do carvão.

Ademais, Nogueira *et al.* (2019), explicam que o processo de magnetização pode gerar mudanças morfológicas significativas na superfície de adsorvedores, consequentemente alterando suas características de porosidade, como redução da quantidade de microporos por obstrução superficial devido ao recobrimento gerado pelas partículas superparamagnéticas, que por sua vez acabam gerando um possível aumento da área superficial específica relativa, aos mesoporos. Em conclusão, tal premissa corrobora com os resultados apresentados no item 4.3.4, nos quais observou-se redução de BET e de volume específico em função do tamanho do poro relacionados aos microporos e aumento dos mesmos parâmetros quanto aos mesoporos.

Figura 35 - Micrografias do CAP5 (A e B) e CAP5mag (C e D) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura



Fonte: Autor (2023)

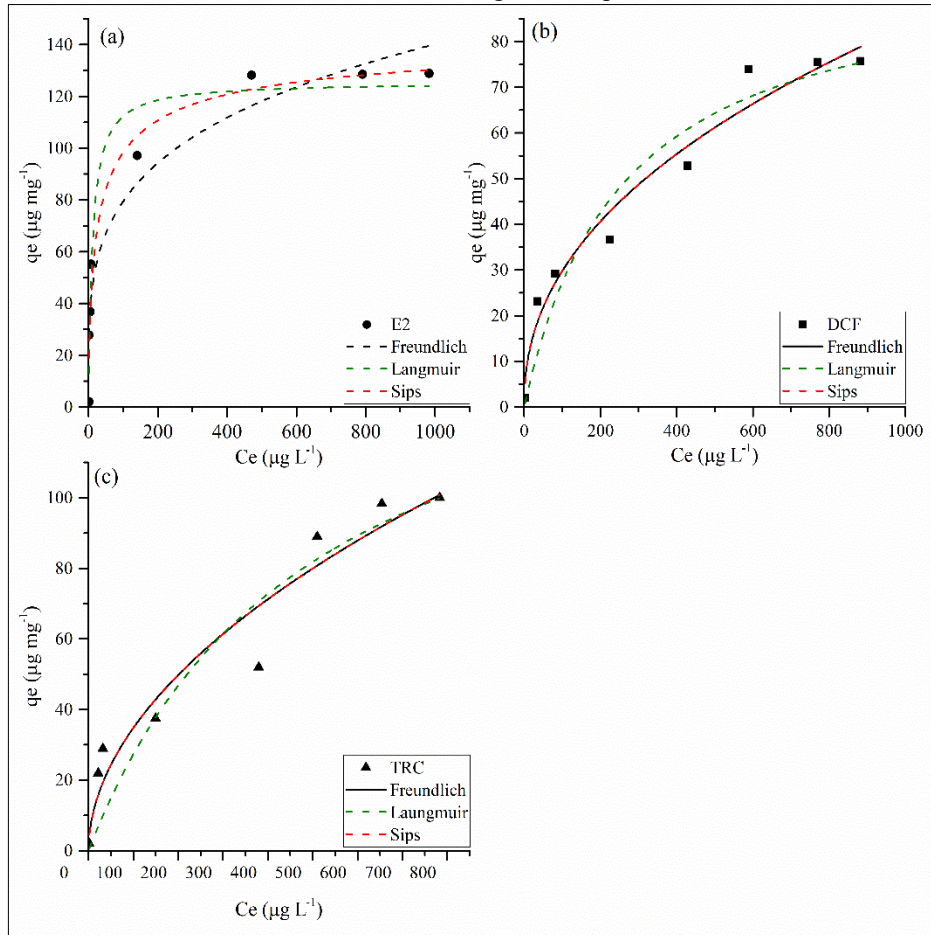
5.2.3.3 Isotermas de adsorção para o AMS

As isotermas de adsorção para o AMS foram elaboradas com o objetivo de determinar a capacidade máxima – $q_{em\acute{a}x}$ e os parâmetros relacionados à força de ligação entre os agentes de adsorção. Para tanto, foram realizados experimentos em escala de bancada com emprego de água ultrapura, fortificada para cada contaminante de interesse individualmente, na forma de PC, resultando em concentrações de 1112,0; 958,0 e 900,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, para E2, DCF e TRC, respectivamente.

As isotermas de adsorção, foram determinadas em relação às concentrações residuais de E2, DCF e TRC, com tempo de equilíbrio cuja diferença entre as concentrações residuais para cada dosagem de AMS, resultou inferior a 5% em análises consecutivas, resultando nos tempos de 12, 21 e 21 horas, respectivamente. As isotermas de adsorção, valores de coeficiente de

correlação de Pearson - R^2 , parâmetros empiricamente calculados dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips estão apresentados na Figura 36 e na Tabela 24.

Figura 36 - Isotermas de adsorção de E2 (a), DCF (b) e TRC (c) para o CAP5mag utilizando os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips



Fonte: Autor (2023)

Para o composto E2, analisando a Tabela 24, observa-se que a ordem de ajuste dos modelos indica que o modelo de Sips corresponde ao melhor ajuste dos dados, com $R^2 = 0,96$ ($R^2\text{-Sips} > R^2\text{-Freundlich} \approx R^2\text{-Langmuir}$). Ademais, a comparação dos modelos indica que a isoterma de Sips está mais aproximada a de Freundlich ($K_s = 0,033$), indicando uma provável adsorção em múltiplas camadas. Tal fato, pode ser decorrente da maior intensidade de ligação observado para esse composto uma vez que os parâmetros relativos à isoterma de Freundlich, indicam que há forte intensidade de ligação entre o E2 e o AMS ($K_f = 25,56$; $n = 4,06$), que corrobora com o observado previamente no Experimento B1 e na discussão relativa aos espectros de FTIR-ATR.

Considerando os compostos DCF e TRC, analisando a Tabela 24 e a Figura 36 b e c, observa-se que o ajuste do modelo de Sips converge ao modelo de Freundlich ($K_s = 1,82 \cdot 10^{-10}$

para o DCF e $K_s = 4,08 \cdot 10^{-11}$ para o TRC), indicando que a adsorção dos compostos ocorre em múltiplas camadas. O modelo de Sips combina a saturação da isoterma de Langmuir com a não linearidade da isoterma de Freundlich, permitindo uma melhor descrição do comportamento de adsorção em sistemas complexos e heterogêneos (DE VARGAS BRIÃO; HASHIM; CHU, 2023).

Tabela 24 – Parâmetros e equações obtidas pelas isotermas de adsorção de E2, DCF e TRC para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips para o AMS

Composto	Modelo	R ²	Parâmetro	Equação
E2	Freundlich	0,93	$q_{e_{max}} = 141,41$	$q_e = 25,56Ce^{1/4,06}$
			$K_f = 25,56$	
			$n = 4,06$	
	Langmuir	0,93	$q_{e_{max}} = 124,28$	$q_e = 125,52 \frac{0,09Ce}{1 + 0,09Ce}$
			$q_l = 125,52$	
			$K_l = 0,09$	
			$RL = 0,21$	
	Sips	0,96	$q_{e_{max}} = 131,11$	$q_e = 145,67 \frac{(0,033Ce)^{0,61}}{1 + (0,033Ce)^{0,61}}$
			$q_s = 145,67$	
$K_s = 0,033$				
$n = 0,61$				
DCF	Freundlich	0,97	$q_{e_{max}} = 82,77$	$q_e = 3,81Ce^{1/2,23}$
			$K_f = 4,08$	
			$n = 2,23$	
	Langmuir	0,92	$q_{e_{max}} = 76,81$	$q_e = 97,37 \frac{0,0039Ce}{1 + 0,0039Ce}$
			$q_l = 97,37$	
			$K_l = 0,0039$	
			$RL = 0,010$	
	Sips	0,97	$q_{e_{max}} = 78,37$	$q_e = 86278,1 \frac{(1,82 \times 10^{-10}Ce)^{0,45}}{1 + (1,82 \times 10^{-10}Ce)^{0,45}}$
			$q_s = 86278,1$	
$K_s = 1,82 \cdot 10^{-10}$				
$n = 0,44$				
TRC	Freundlich	0,93	$q_{e_{max}} = 108,24$	$q_e = 3,22Ce^{1/1,94}$
			$K_f = 3,22$	
			$n = 1,94$	
	Langmuir	0,88	$q_{e_{max}} = 105,84$	$q_e = 163,67 \frac{0,002Ce}{1 + 0,002Ce}$
			$q_l = 163,67$	
			$K_l = 0,002$	
			$RL = 0,35$	
	Sips	0,95	$q_{e_{max}} = 107,38$	$q_e = 27237,35 \frac{(2,62 \cdot 10^{-8}Ce)^{0,52}}{1 + (2,62 \cdot 10^{-8}Ce)^{0,52}}$
			$q_s = 27237,35$	
$K_s = 4,08 \cdot 10^{-11}$				
$n = 0,52$				

Fonte: Autor (2023)

De modo geral observa-se que dentre os modelos testados para os contaminantes estudados os dados se ajustaram melhor às isotermas de Sips e que a ordem decrescente obtida para as capacidades máximas de adsorção $q_{e_{max}}$, foram $q_{e_{max} E2} > q_{e_{max} TRC} > q_{e_{max} DCF}$, correspondendo diretamente aos valores de eficiência de adsorção observadas no experimento B1 (%E2>%TRC>%DCF).

Todavia, analisando os parâmetros empíricos calculados, principalmente no que tange aos modelos de Freundlich e Sips, observa-se que para isoterma de Sips os valores de n seguem a ordem decrescente $n_{E2} > n_{TRC} > n_{DCF}$, uma vez que teoricamente menores valores de n indicam mais afinidade de ligação entre o composto e adsorvedor (DE VARGAS BRIÃO; HASHIM; CHU, 2023). Do mesmo modo, para a isoterma de Freundlich os valores de K_f seguem a ordem decrescente: $K_{fE2} > K_{fDCF} > K_{fTRC}$, uma vez que maiores valores de K_f teoricamente deveriam corresponder a maiores capacidades máximas de adsorção ($q_{emáx}$) (FREUNDLICH, 1906; KHAYYUN; MSEER, 2019).

Tal constatação indica que a capacidade máxima adsortiva nem sempre está diretamente relacionada aos parâmetros empiricamente calculados a partir dos modelos (FUKUMOTO; KURODA, 2019; FUKUMOTO, 2020; AVILA, 2022).

Fukumoto (2020) explica que valores divergentes de K_f e n quanto a remoção de compostos podem estar relacionados com seu modo de aplicação. Uma vez que a maioria dos trabalhos utilizam padrão analítico na composição das águas de estudo, enquanto pesquisas que utilizam produtos comerciais, como esta, os índices empiricamente calculados podem ser subestimados ou superestimados, evidenciando a necessidade de utilização de PC dos contaminantes estudados em pesquisas e, especialmente, em investigações técnicas, visto que, esta é a forma predominantemente encontrada nos mananciais.

Ademais, o tipo de material adsorvedor, a matriz de diluição, tempo de contato entre adsorvato e adsorvedor e escala experimental também são fatores que podem influenciar diretamente nos parâmetros obtidos em isotermas de adsorção, aumentando ou reduzindo a capacidade adsortiva do carvão ativado e a força de ligação entre os agentes de adsorção (FUKUMOTO, 2020; AVILA, 2022).

5.3 FASE C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO ASSOCIADA À ADSORÇÃO COM RECUPERAÇÃO DO AMS VISANDO SUA REUTILIZAÇÃO

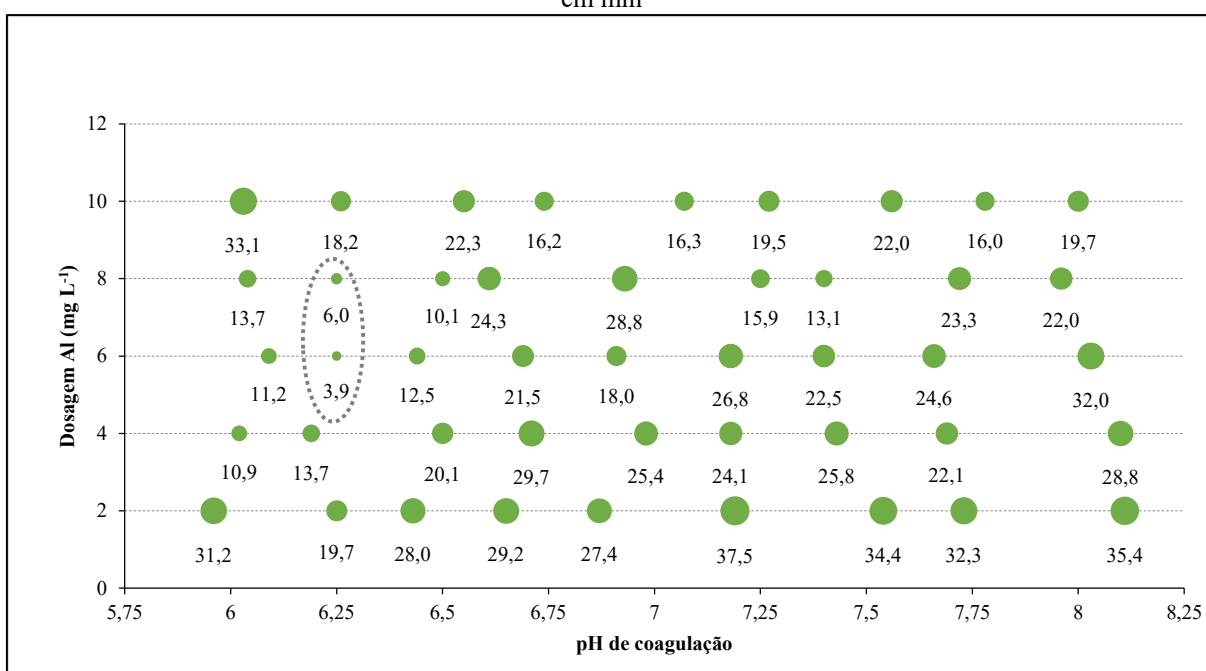
Nos experimentos C1 e C2, foi utilizada a Água de Estudo AE-2, composta por água bruta do rio Tibagi fortificada com $57,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2, $67,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF e $44,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de TRC, conforme apresentado na Tabela 18.

5.3.1 Definição da condição de coagulação de maior eficiência para água bruta do rio Tibagi

A definição 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 velocidades de sedimentação de 2,0 e 1,0 cm min^{-1} , o que corresponde aos tempos de sedimentação de 3,5 e 7,0 min, respectivamente, após a realização de ensaios em equipamento Jarteste (modelo LDB da marca Nova Ética), simulando as etapas de Coagulação, Floculação e Sedimentação – CFS.

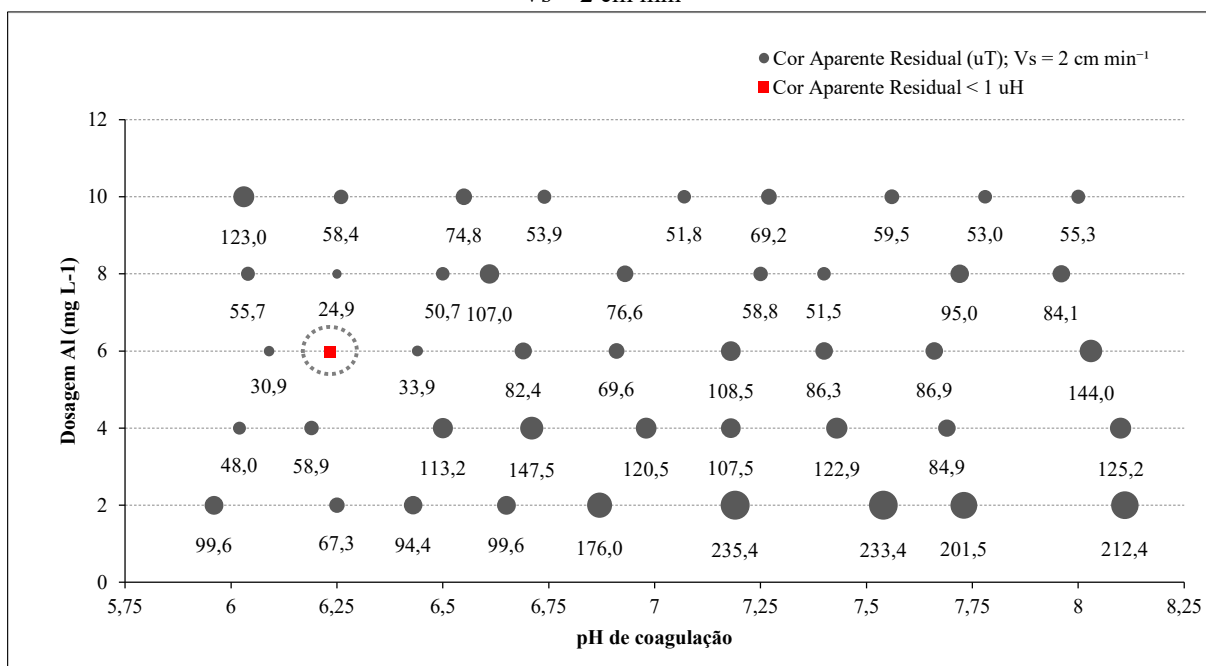
Para a água bruta do Rio Tibagi com turbidez inicial de 35,2 uT e cor aparente de 79 uH, a Figura 37 e a Figura 38 apresentam os diagramas de coagulação para os parâmetros turbidez e cor aparente do sobrenadante, respectivamente e velocidade de sedimentação de 2 cm min^{-1} .

Figura 37 - Turbidez residual do sobrenadante após ensaio de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

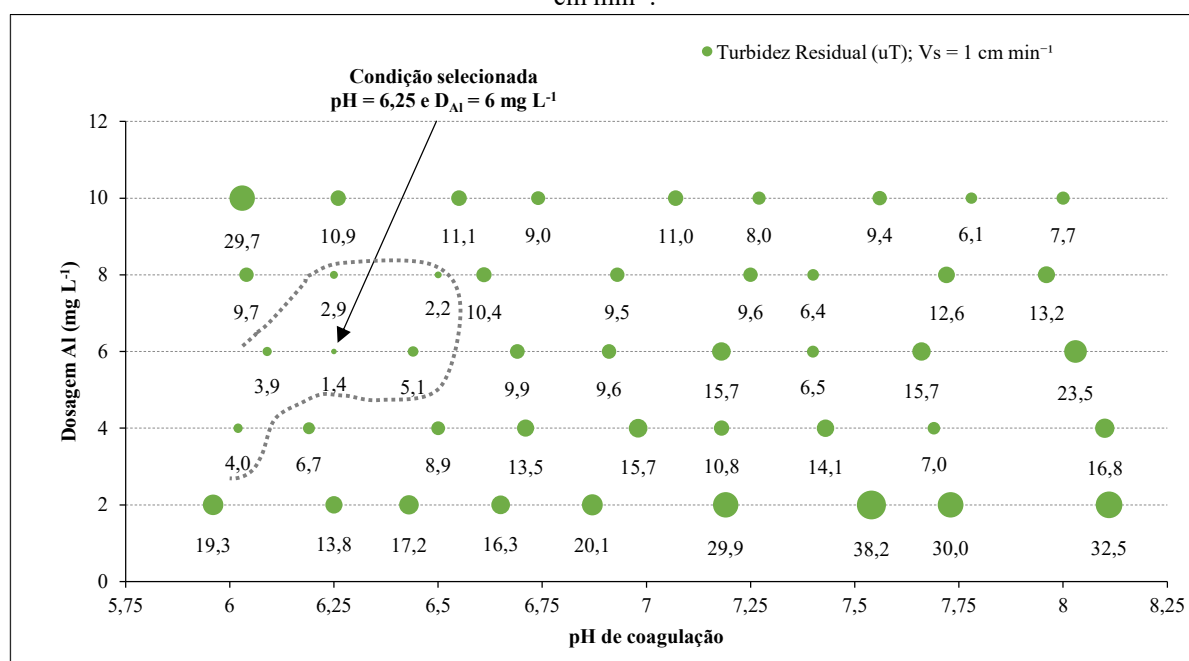
Figura 38 - Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

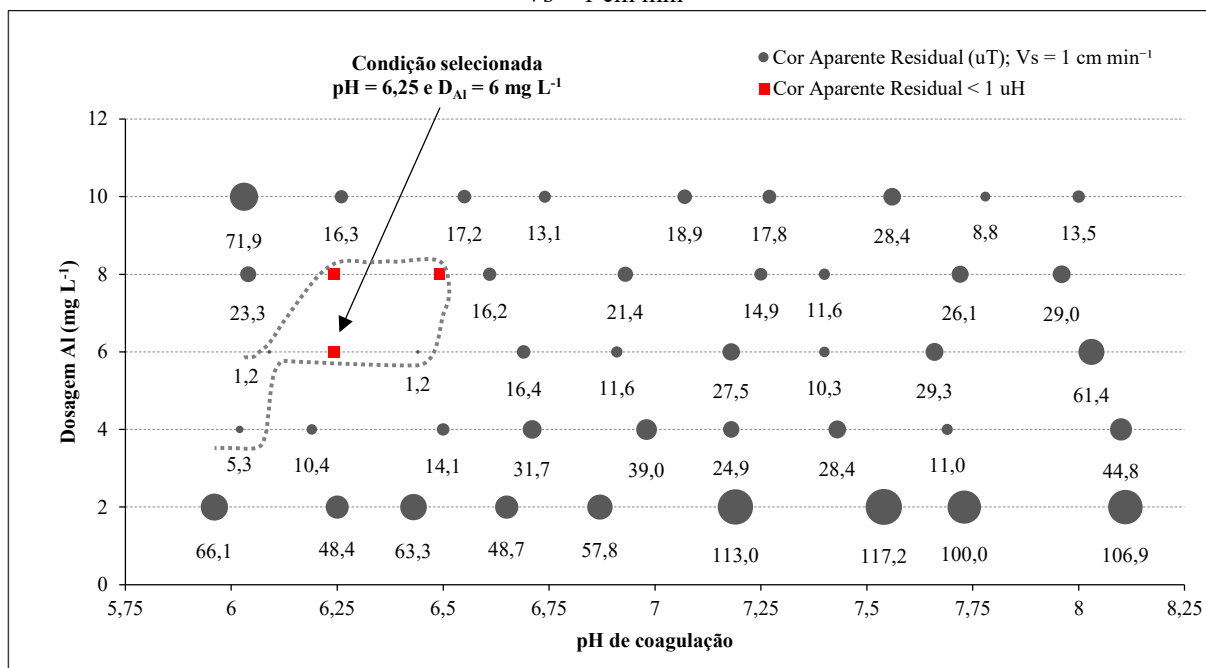
Já na Figura 39 e na Figura 40, são apresentados os diagramas de coagulação em relação aos valores residuais de turbidez e de cor aparente para velocidade de sedimentação de 1 cm min^{-1} , com destaque às regiões de maior eficiência, com valores residuais de 1,4 uT e < 1 uH para turbidez e cor aparente, respectivamente.

Figura 39 - Turbidez residual do sobrenadante após ensaio de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$.



Fonte: Autor (2023)

Figura 40 -Cor aparente residual do sobrenadante após ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

Na Figura 39, pode-se verificar que o ponto com pH de 6,25 e D_{Al} de 6 mg L^{-1} foi o que apresentou menor valor residual de turbidez (1,4 uT), dentre todos. Na Figura 40 são apresentados os resultados de cor aparente do sobrenadante, em que os menores valores obtidos correspondem à faixa de pH de 6 a 6,5, com D_{Al} de 6 e 8 mg L^{-1} .

Melo (2017) realizou experimento de tratamento por ciclo completo com associação de CAP e CAG (carvão ativado granular) 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 mg L^{-1} e pH de 6,3, condições similares às deste trabalho. No entanto, deve-se considerar que devido a sazonalidade do clima, as condições da água de um mesmo manancial podem variar, sendo necessário determinar as condições de coagulação a cada estudo.

Sendo assim, tendo como critério de seleção da condição ótima de coagulação por de valores D_{Al} x pH de coagulação, para o qual resultam os menores valores residuais de turbidez e cor aparente, foi: $D_{Al} = 6 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 6,3.

5.3.2 Experimento C1 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de E2, DCF e TRC

O experimento de avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo, na remoção de E2, DCF e TRC, foi realizado empregando-se as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia. Os resultados do experimento C1 estão apresentados na Figura 41. A Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), estabelece o valor máximo permitido - VMP de turbidez de efluentes do tratamento de ciclo completo com filtração rápida - CC como 0,5 uT em 95% das amostras analisadas; para cor aparente o VMP é de 15 uH, e recomenda que os valores de pH para águas potáveis sejam mantidos entre 6,0 e 9,0.

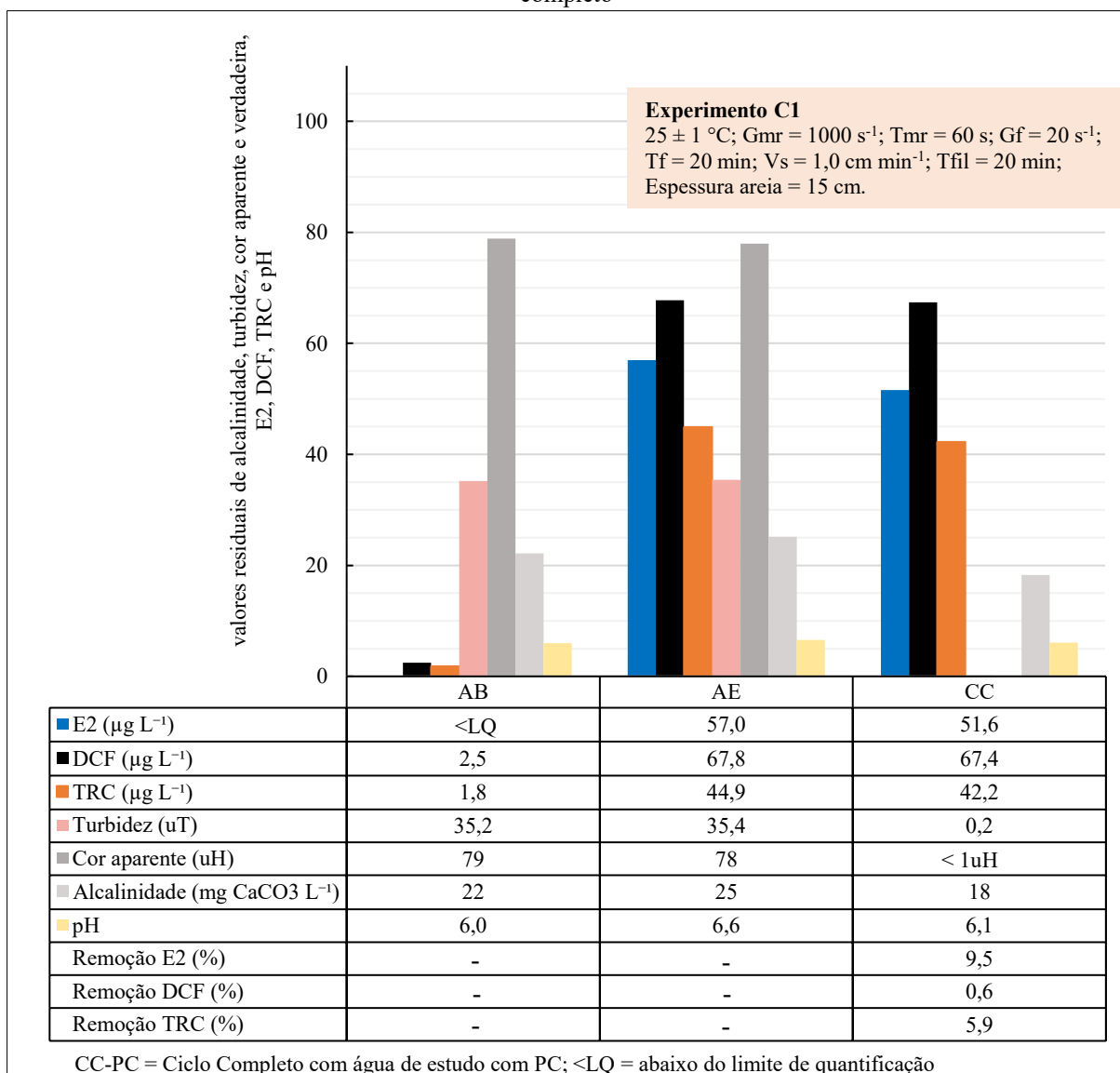
Para turbidez, observou-se o valor residual de 0,2 uT para CC, correspondendo à remoção de 99,4 %. Para cor aparente, o valor residual também foi significativamente reduzido, com remoção de praticamente 100%, com residuais < 1 uH, podendo-se comprovar que o tratamento foi eficiente na remoção de sólidos como esperado, atendendo assim os VMPs da legislação vigente.

Vale ressaltar que os valores de cor verdadeira da água bruta, AE-2 e efluente do tratamento por ciclo completo foram inferiores a 1 uH, logo menores que o limite de quantificação do método empregado e por isso não foram apresentados na Figura 41.

A água bruta do rio Tibagi apresentou concentrações de 2,5 e 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DCF e TRC, respectivamente. A presença de E2 não foi encontrada no manancial. Estes resultados foram contrários aos valores obtidos por Fukumoto (2020), que identificou a presença de E2 e no rio Tibagi, com concentração 14,3 ng L^{-1} . As discrepâncias de concentrações de contaminantes estudados como E2, DCF e TRC em água de manancial de abastecimento estão relacionadas, principalmente, as condições socioeconômicas da população, do consumo de medicamentos contraceptivos, reposição hormonal, analgésicos, anti-inflamatórios, antitérmicos e produtos de cuidado pessoal, em que constam estes compostos ativos bem como localização do ponto de coleta, devido ao lançamento de efluentes de ETEs.

Como as concentrações de E2, DCF e TRC para a água bruta foram consideradas baixas, a água bruta foi fortificada, com os contaminantes estudados, na forma de produto comercial - PC, para simular uma situação de contaminação extrema do manancial, resultando na AE-2 com concentrações de 57,0; 67,8 e 44,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ de E2, DCF e TRC, respectivamente.

Figura 41 - Experimento C1: Valor e concentração residual de E2, DCF, TRC, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e pH da água bruta do rio Tibagi, da água de estudo AE-2 e dos filtrados por ciclo completo



Fonte: Autor (2023)

Após o tratamento, as concentrações residuais de $51,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2, $67,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF e $42,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de TRC, correspondendo a eficiências de remoção de 9,5, 0,6 e 0,9%, respectivamente.

As remoções de E2, DCF e TRC foram similares as de trabalhos encontrados na literatura. 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 coagulação, floculação e sedimentação, os autores observaram remoção de 16% para o E2, valor de porcentagem próximo ao obtido neste trabalho. Fukumoto (2020), avaliou o tratamento de

água do rio Tibagi, por ciclo completo, na remoção de E2. A autora obteve para uma água fortificada com $44,4 \mu\text{g L}^{-1}$, residual de $39,4 \mu\text{g L}^{-1}$, correspondendo a 11,2% de remoção. Já Rigobelo (2012), simulando o tratamento por ciclo completo com água subterrânea com concentração inicial de $1024,32 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF e constatou que não houve nenhuma remoção com emprego da técnica.

Não foram encontrados trabalhos que avaliaram a remoção de TRC por ciclo completo, todavia, Sheng *et al.* (2016) avaliaram a eficiência das etapas de coagulação, floculação e sedimentação em com diversas dosagens de Al, e verificaram remoções do contaminante da ordem de 1 a 3%.

Para fármacos e resíduos de produtos de cuidado pessoal como E2, DCF e TRC, ainda não existe nenhuma legislação nacional ou internacional que apresente o VMP destes compostos, em águas para abastecimento público. Entretanto, existem diversos trabalhos que relacionam o consumo e/ou contato destes de forma indiscriminada com diversos problemas de saúde (STANCZYK; ARCHER; BHAVNANI, 2013; GOODMAN *et al.*, 2017; ANECK-HAHN; ZIJL; SWART, 2018; ATZENI; FRANCESCO; PIERCARLO, 2018; BEVER *et al.*, 2018; BONNE *et al.*, 2018; GOMAA, 2018; ALJUHANI *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2019; SATHISHKUMAR *et al.*, 2020; SHRESTHA *et al.*, 2020; MILANOVIĆ *et al.*, 2021;; WEBER *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022).

Por fim, os resultados de remoção obtidos 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 hormônios, fármacos e resíduos de produtos de cuidado pessoal presentes em águas de mananciais utilizados para abastecimento público.

5.3.3 Experimento C2 - Determinação das condições de aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo

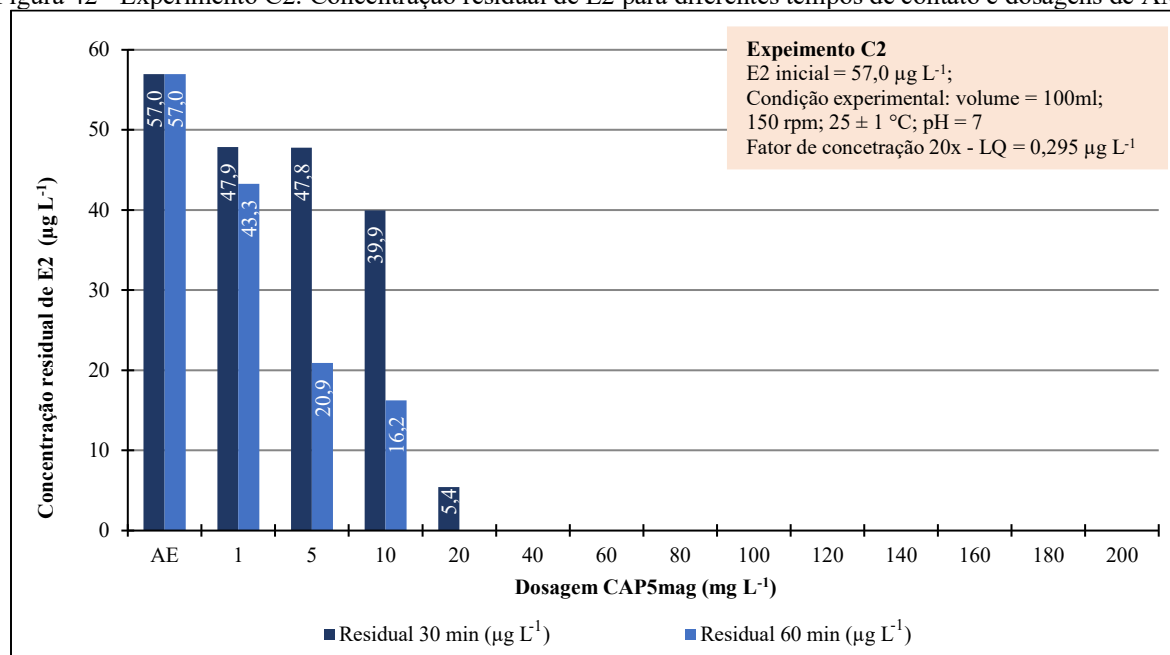
Visando determinar as condições de aplicação do AMS selecionado da Fase Experimental B (experimentos B1 e B2), foi realizado o Experimento C3. Para tanto, foi utilizada a AE-2 (Tabela 18), composta por água bruta do rio Tibagi fortificadas com PC de E2, DCF e TRC, com concentrações de 57,0; 67,8 e $44,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Como os contaminantes estudados desta pesquisa não possuem VMP estabelecido por legislações vigentes de potabilidade de água e de monitoramento da qualidade de corpos

hídricos, o critério utilizado para seleção da melhor condição de aplicação foi a remoção do composto a concentrações inferiores ao LQ do método cromatográfico para um fator de concentração - FC de 20 vezes, sendo 295,7; 600,4 e 307,6 ng L⁻¹, para E2, DCF e TRC, respectivamente.

A Figura 42 apresenta as concentrações residuais de E2 adicionado na forma de PC (concentração inicial = 57,0 µg L⁻¹), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos e dosagens de AMS variando de 1 a 200 mg L⁻¹.

Figura 42 - Experimento C2: Concentração residual de E2 para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS



Fonte: Autor (2023)

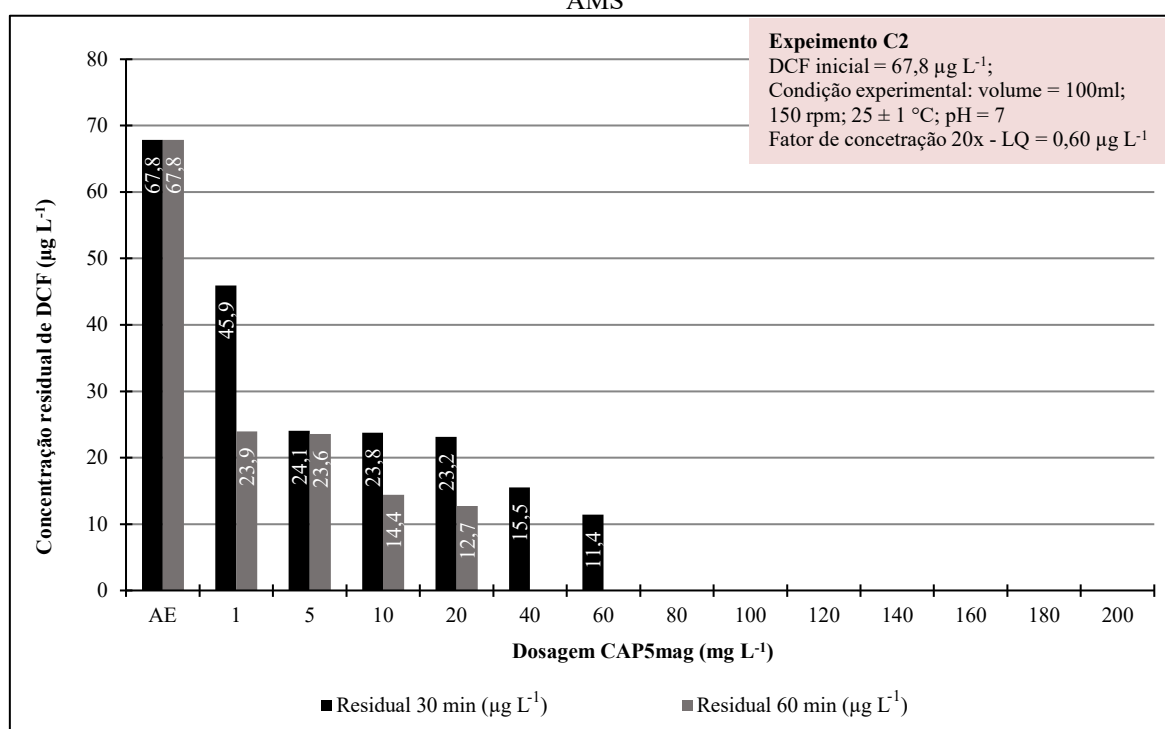
Analisando a Figura 42 observa-se que para a aplicação de AMS, após o processo de coagulação em ETAs, tempo de contato de 30 min, os residuais de E2, foram reduzidos a valores inferiores os LQ do método cromatográfico para um FC de 20 vezes (295,7 ng L⁻¹) com aplicação de 40 mg L⁻¹. Enquanto para condição de aplicação no ponto de captação de água bruta, correspondente ao tempo de contato de 30 min, a dosagem de AMS requerida para redução da concentração de E2 a valores inferiores a condição estabelecida foi 50% inferior, 20 mg L⁻¹.

Do mesmo modo que nesse estudo, Fukumoto (2020) avaliou as condições de aplicação do CAP16, em água bruta do rio Tibagi, para remoção de PC de E2, com concentração inicial de 44,5 µg L⁻¹, e obteve os mesmos resultados de dosagens, 10 e 20 mg L⁻¹, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Ademais, Peres (2011) avaliou a

remoção de E2 (concentração inicial = $20 \mu\text{g L}^{-1}$) adicionado em água bruta após adsorção em CAP de pinus, e com dosagem de 20mg L^{-1} e obteve remoção de 90,9% do contaminante.

Na Figura 43 são apresentadas as concentrações residuais de DCF adicionado na forma de PC (concentração inicial = $67,8 \mu\text{g L}^{-1}$), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos e dosagens de AMS variando de 1 a 200mg L^{-1} .

Figura 43 - Experimento C2: Concentração residual de DCF para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS



Fonte: Autor (2023)

Analisando a Figura 43 observa-se que para o tempo de contato de 30 minutos foi necessária a dosagem de 80mg L^{-1} de AMS, para que a concentração residual de DCF resultasse inferior ao LQ do método para esse composto para FC de 20 vezes ($600,4 \text{ng L}^{-1}$). Do mesmo modo, para atendimento desta condição, considerando tempo de contato de 60 minutos, foi necessária uma dosagem de 40mg L^{-1} .

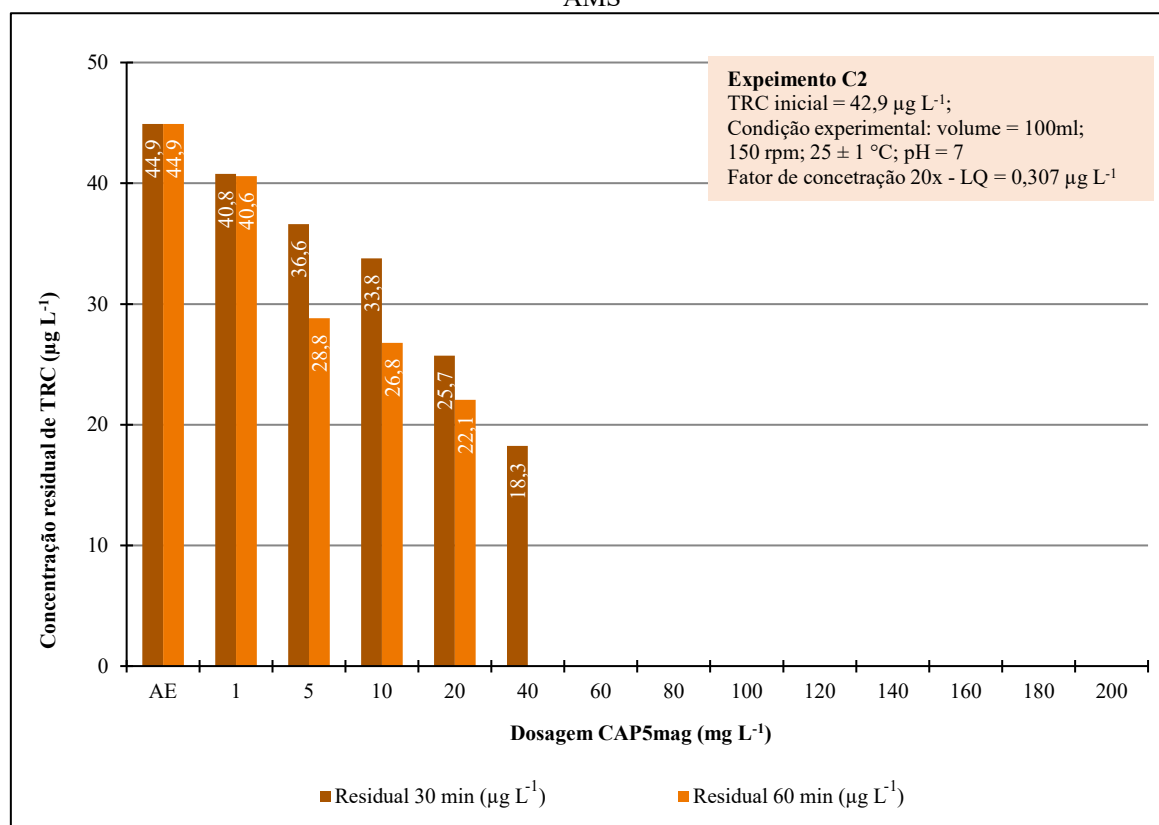
Pimenta (2019), avaliou as condições de aplicação de CAP5 na remoção de PC de DCF, da água bruta do rio Tibagi, com concentração inicial de $48,15 \mu\text{g L}^{-1}$, tomando como critério de remoção do composto valores inferiores ao LQ da curva analítica de seu método cromatográfico (UPLC- MS/MS), de $23,57 \mu\text{g L}^{-1}$. O autor verificou que com emprego de 5mg L^{-1} de CAP5, os residuais foram de $37,0$ e $43,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente, sendo a maior dosagem que apresenta residuais com valores maiores

que o LQ da curva analítica ($23,57 \mu\text{g L}^{-1}$). Já, com aplicação de 10 mg L^{-1} , os residuais foram menores que o LQ da curva analítica, para ambos os tempos de contato avaliados.

Desta forma, observa-se que apesar de as dosagens requeridas por Pimenta (2019) serem inferiores as deste estudo, isso aconteceu em função da diferença entre os critérios utilizados para seleção da melhor condição de aplicação entre os trabalhos, ou mais especificamente, entre os valores de LQ dos diferentes métodos de análise cromatográfica utilizados. Isso pode ser verificado comparando-se os residuais de DCF para as dosagens de 5 mg L^{-1} do autor ($37,0$ e $43,0 \mu\text{g L}^{-1}$), com as deste estudo ($24,1$ e $23,6 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 43), que foram 44 e 36 % inferiores, indicando a maior eficiência do CAP5mag em relação ao CAP5.

Na Figura 44 são apresentadas as concentrações residuais de TRC adicionado na forma de PC (concentração inicial = $42,9 \mu\text{g L}^{-1}$), para os tempos de contato de 30 e 60 minutos e dosagens de AMS variando de 1 a 200 mg L^{-1} .

Figura 44 - Experimento C2: Concentração residual de TRC para diferentes tempos de contato e dosagens de AMS



Fonte : Autor (2023)

Analisando a Figura 44 observa-se que para o tempo de contato de 30 minutos foi necessária a dosagem de 60 mg L^{-1} de AMS, para que a concentração residual de TRC fosse inferior ao LQ do método para FC de 20 vezes ($307,6 \text{ ng L}^{-1}$). Do mesmo modo, para

atendimento desta condição, considerando tempo de contato de 60 minutos, dosagem de 40 mg L⁻¹ foi necessária.

Mohd Khori et al. (2018) avaliaram a influência da dosagem de Biochar remoção de TRC, com concentração de 5 mg L⁻¹, dosando de 500 mg L⁻¹ a 2 g L⁻¹ de adsorvedor, e os autores verificaram que remoções eficientes ocorreram com tempo de contato de 20 min, para todas as dosagens empregadas, com remoções variando de 78,2 a 82%. Apesar das concentrações de adsorvedor e contaminantes estudados serem discrepantes quando comparadas as deste estudo, o emprego de AMS levou a remoções superiores a 100% de TRC para dosagens superiores a 40 mg L⁻¹, evidenciando a maior eficiência do adsorvedor.

A Tabela 25 apresenta uma compilação das dosagens de AMS selecionadas para cada composto nos tempos de contato de 30 e 60 minutos.

Tabela 25 - Dosagens de AMS selecionadas para E2, DCF e TRC nos tempos de contato de 30 e 60 min

Composto	Tempo de contato (min)	Dosagem de AMS (mg L ⁻¹)
E2	30	20
	60	40
DCF	30	80
	60	40
TRC	30	60
	60	40

Fonte: Autor (2023)

De modo geral, analisando os residuais dos compostos de interesse em ambos os tempos de contato (Tabela 25), pode-se constatar que o tempo de contato é um fator chave na determinação das condições de aplicação do AMS, uma vez que para todas as condições testadas a simulação da aplicação de AMS no ponto de captação de água bruta (tempo de contato 60 minutos) apresentou os menores residuais e conseqüentemente requer menores dosagem de AMS. E que, apesar das elevadas eficiências obtidas, partindo de concentrações iniciais similares de E2, DCF e TRC, a eficiência de remoção destes bem como a dosagem necessária de AMS variou significativamente em relação a cada composto, demonstrando que a complexidade dos compostos presentes na água bruta associadas com as diferentes interações que podem acontecer entre os compostos e o AMS são fatores consideráveis na determinação das condições de aplicação.

Ademais, vale ressaltar que apesar da complexidade da matriz e da variabilidade das eficiências de remoção para cada composto em específico, analisando a Tabela 25, nota-se que eficiências de remoção, especificamente para o tempo de contato de 30 minutos, corrobora com

o observado no Experimento B1, bem como das isothermas de adsorção, nos quais o AMS apresentou eficiência de remoção, em ordem decrescente $E_2 > TRC > DCF$.

Com base nos resultados apresentados, considerando uma situação mais próxima da real, com presença simultânea de todos os contaminantes estudados na água bruta, foram selecionadas as seguintes condições de aplicação: dosagem de 80 mg L^{-1} para o tempo de contato de 30 minutos e de 40 mg L^{-1} para o tempo de contato de 60 minutos.

5.3.4 Experimento C3 – Avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo com associação de adsorção com AMS

O Experimento C3 foi realizado com o uso da AE-2 (Tabela 18), simulando o tratamento de água por ciclo completo associada à adsorção com AMS, para remoção de E_2 , DCF e TRC. As condições selecionadas no experimento C2 de aplicação de AMS foram: 80 mg L^{-1} para tempo de contato de 30 minutos (suspensão aplicada 60 segundos após a coagulação), e 40 mg L^{-1} para o tempo de contato de 60 minutos (simulando a aplicação da suspensão de CAP na captação da água bruta). Visando ajustar as dosagens selecionadas no Experimento C2, foram avaliadas dosagens intermediárias às empregadas para os respectivos tempos de contato, o que resultou como condição selecionada: 70 mg L^{-1} para tempo de contato de 30 minutos e 30 mg L^{-1} para o tempo de contato de 60 minutos, conforme apresenta a Figura 45.

Primeiramente foi verificada se a condição de coagulação determinada no Item 5.3.1, empregando-se as etapas de CFS, com a posterior adição de suspensão de AMS, selecionada no Experimento C2, poderiam causar interferência na condição de coagulação selecionada.

Foi constatado que, após a adição da suspensão de AMS, a aplicação da dosagem de 6 mg L^{-1} de alumínio em pH de 6,3 não foi suficiente para que os parâmetros turbidez e cor aparente atendessem aos requisitos da Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), após a filtração. Isso ocorreu provavelmente devido ao aumento da concentração de sólidos no volume reacional gerada pelas próprias partículas do AMS em suspensão. Logo, foi necessária a adoção da dosagem D_{Al} de 8 mg L^{-1} e correção de pH do meio para 6,3.

Com base nos resultados apresentados na Figura 45, observou-se remoções de turbidez superiores a 99,27%, com valores residuais de 0,24 e 0,26, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Tais resultados foram inferiores ao VMP de 0,5 uT (filtração

rápida), estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), e similares ao observado pelo tratamento por CC (Experimento C1), que resultou em turbidez de 0,23 uT.

Quanto ao parâmetro cor aparente, após a adsorção utilizando AMS, observou-se, para as condições avaliadas, remoção de praticamente 100% (residuais < 1uH) portanto, inferiores a 15 uH, VMP determinado pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021).

Vale ressaltar que os valores de cor verdadeira da água bruta, AE-2 e efluente do tratamento por ciclo completo foram inferiores a 1 uH, logo menores que o limite de quantificação do método empregado e por isso não foram apresentados na Figura 41.

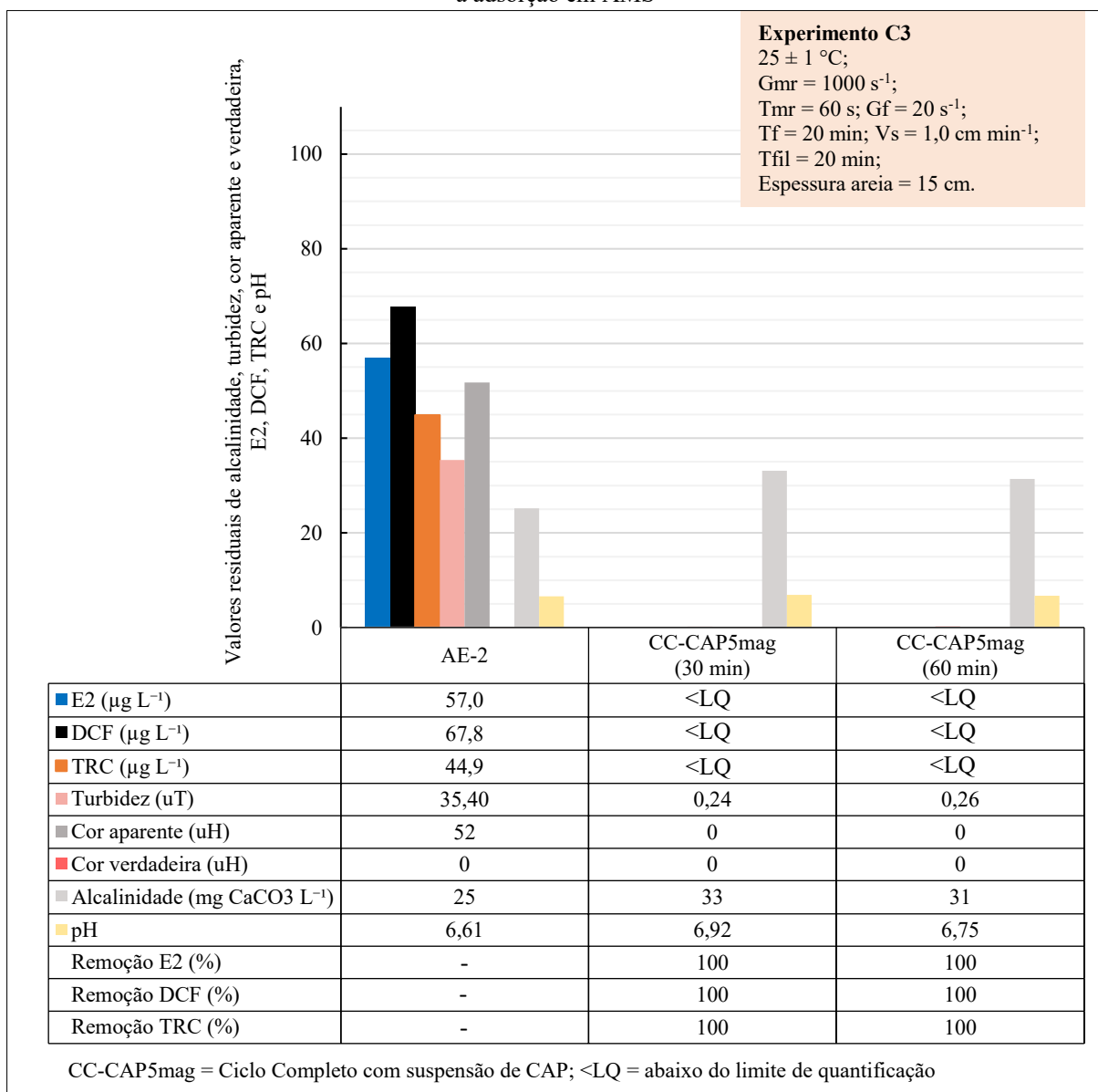
Após o tratamento por ciclo completo associado à adsorção em AMS, observa-se que houve aumento dos valores de alcalinidade em relação à AE-2 e ao obtido após a técnica de CC sem a adsorção de AMS como processo complementar (Experimento C1), passando de 25 mg CaCO₃ L⁻¹ para 33 e 31 mg CaCO₃ L⁻¹ após os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Esse aumento pode ter se dado devido à adição da suspensão de carvão, preparada com tampão Sorensen (pH = 7,0), uma vez que os maiores valores de alcalinidade estão diretamente relacionados com as maiores dosagens de AMS.

O mesmo comportamento foi observado por Fukumoto (2020), que obteve alcalinidade de 14,5 mg CaCO₃ L⁻¹ após CC, e 44,5 e 33,5 mg CaCO₃ L⁻¹ após o ciclo completo associado à adsorção em CAP após os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente.

Essa constatação também pode ser relacionada com os valores de pH obtidos após a adsorção, que aumentaram com a aplicação AMS em suspensão 6,10 (Experimento C1) para 6,92 e 6,75 após os tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. No entanto, apesar disso, os valores de pH atendem à faixa estabelecida pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), entre 6,0 e 9,0, para todas as condições avaliadas.

Foram realizados experimentos com aplicação de dosagens inferiores de AMS de 65 e 25 mg L⁻¹, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos respectivamente, visando verificar se um refinamento maior das dosagens ainda corresponderia a remoção dos contaminantes estudados a residuais menores que o LQ. Apesar de nessas condições os valores residuais de cor aparente, turbidez, alcalinidade e pH atenderem aos VMPs estabelecidos pela legislação vigente, os residuais de E2, DCF e TRC foram superiores ao LQ do método cromatográfico, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos, com concentrações de: 4,0 e 5,8 µg L⁻¹ de E2, respectivamente (remoções de 93,0 e 90%); 6,3 e 9,5 µg L⁻¹ de DCF, respectivamente (remoções de 90,7 e 86%) e 3,5 e 4,9 µg L⁻¹ de TRC, respectivamente (remoções de 92,2 e 89%).

Figura 45 - Experimento C3: Valor e concentração residual de E2, DCF e TRC, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade e pH, da água de estudo AE-2 e dos filtrados do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em AMS



Fonte: Autor (2023)

Quanto aos valores residuais de E2, DCF e TRC após o emprego das dosagens de 70 e 30 mg L⁻¹ de AMS, para os tempos de contato de, 30 e 60 minutos respectivamente, observa-se, na Figura 45, que, para todas as condições selecionadas, houve remoção de 100% dos contaminantes, mesmo empregando as dosagens intermediárias de 70 mg L⁻¹ para tempo de contato de 30 minutos e 30 mg L⁻¹ para o tempo de contato de 60 minutos, uma vez que os valores residuais foram menores que os limites de quantificação do método cromatográfico (0,295; 0,6 e 0,307 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) para FC de 20 vezes (Tabela 15).

Quanto ao contaminante E2, 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. Já, Fukumoto (2020) avaliou sua remoção com emprego de CAP16, e verificou que utilizando 40 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% enquanto 20 mg L^{-1} do mesmo adsorvedor com tempo de contato de 60 minutos houve remoção total do composto, considerando valores de LQ de $19,1 \text{ ng L}^{-1}$. Os resultados obtidos com emprego de AMS são superiores aos verificados por Lima (2013) e condizentes com os descritos por Fukumoto (2020).

Quanto ao contaminante DCF, os valores de remoção obtidos com AMS, são maiores que o apresentado por Lima (2014), que avaliou a remoção de DCF de água superficial fortificada com $6,92 \mu\text{g L}^{-1}$, com uso de carvão vegetal, de matéria prima pinus e dosagem de 10 mg L^{-1} , na qual a remoção foi de apenas 15%, em média. Já Pimenta (2019), avaliou a eficiência de remoção de DCF, com emprego de 10 mg L^{-1} CAP5 em água bruta fortificada com $48 \mu\text{g L}^{-1}$, e obteve os residuais de 15,27 e $9,82 \mu\text{g L}^{-1}$ nos tempos de contato de 30 e 60 minutos, respectivamente. Ambos os estudos evidenciam a maior eficiência de remoção do AMS em relação a remoção do contaminante em questão.

Ademais, vale ressaltar que as eficiências na remoção de TRC foram de 100% para todas as condições testas e que não foram encontrados trabalhos que avaliaram a remoção de TRC por adsorção em carvão ativado pulverizado como processo complementar ao tratamento de águas para abastecimento por ciclo completo.

Como os residuais obtidos foram todos inferiores os LQ do método para um FC de concentração de 50 vezes, não foi possível observar diferenças entre as eficiências de remoção e os tempos de contato. Todavia, tomando como base condições operacionais de ETAs a adoção da aplicação de AMS no ponto de captação de água bruta, com tempo de contato de 60 minutos é a condição de aplicação mais adequada levando em consideração a menor quantidade de AMS necessária.

Portanto, pode-se constatar que a aplicação de AMS como processo complementar ao tratamento de águas para abastecimento por ciclo completo, em ambos os pontos de aplicação, foi capaz de produzir efluente com VMPs abaixo dos valores estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), para os parâmetros avaliados, bem como para os

contaminantes estudados, demonstrando ser uma alternativa técnica eficiente para o tratamento de água de abastecimento.

5.3.5 Experimento C4 - Avaliação das eficiências de recuperação e reutilização do AMS

5.3.5.1 Experimento C4a – Recuperação do AMS em bateladas

O Experimento C4a de recuperação do AMS, em bateladas, foi realizado em escala de bancada, visando determinar a capacidade de recuperação do AMS incorporado ao lodo gerado no tratamento de água por ciclo completo.

Para tanto, o lodo utilizado foi produzido a partir da coagulação, floculação e sedimentação - CFS da AE-3, em escala piloto adaptada (Figura 46), composta por água bruta do rio Tibagi fortificada com resultando em concentrações 50,8; 48,8 e 45,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ de E2, DCF e TRC, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 18.

Figura 46 – Produção de lodo com AMS incorporado: etapa de sedimentação em escala piloto adaptada(a) e lodo final produzido com 14,8 g L^{-1} de SST(b)



Fonte: Autor (2023)

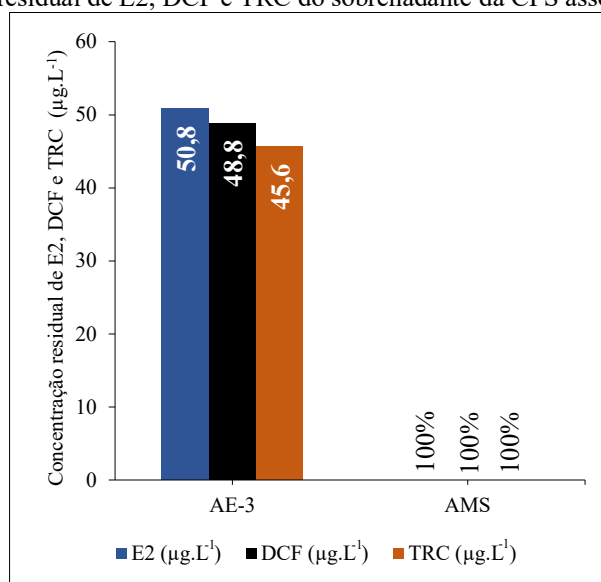
A água bruta coletada teve suas características alteradas durante o período de armazenamento em temperatura ambiente, sendo necessário realizar a adição de uma suspensão natural de argila, de forma a atingir os valores iniciais de turbidez, cor aparente e verdadeira da água bruta, no dia da coleta, de 105 uT, 286 e 54 uH, respectivamente.

A produção de lodo, com AMS incorporado, foi realizada simulando a aplicação do adsorvedor na captação de água bruta, com tempo de contato de 60 minutos e dosagem de AMS de 30 mg L^{-1} , conforme condição selecionada no Experimento C3 (item 5.3.4).

Em função da alteração da qualidade da água bruta coletada para a produção de lodo (AE-3, com maiores valores de turbidez e cor aparente), as condições de coagulação de maior eficiência foram ajustadas para dosagem D_{Al} de 12 mg L^{-1} e correção de pH do meio para 6,3.

As análises do sobrenadante da etapa de sedimentação para produção de lodo, em relação aos parâmetros turbidez, cor aparente e verdadeira, resultaram em valores residuais de 3,2 uT, 5,2 e 1,4 uH respectivamente, correspondendo a remoções de 96,6; 98,2 e 97,4 %, valores considerados compatíveis ao tratamento simulado até esta etapa.

Figura 47 - Concentração residual de E2, DCF e TRC do sobrenadante da CFS associado à adsorção com AMS



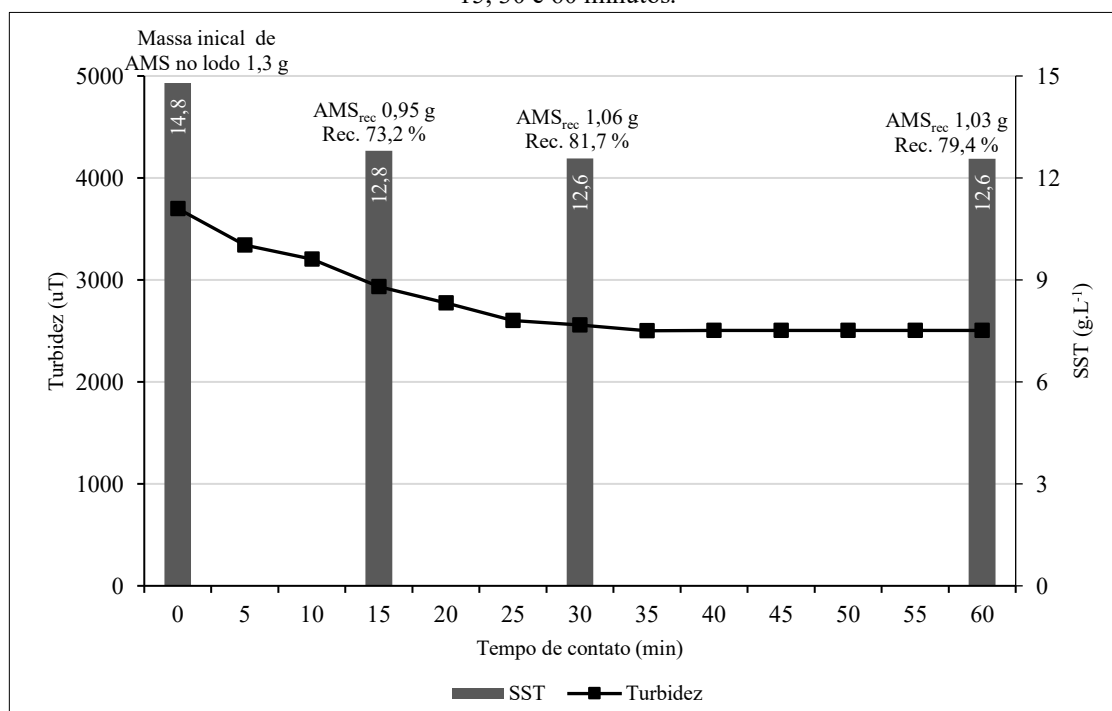
Fonte: Autor (2023)

Quanto aos contaminantes estudados as concentrações residuais de E2, DCF e TRC (Figura 47), foram menores que o LQ do método cromatográfico para um fator de concentração de 20x ($0,295$; $0,6$ e $0,307 \text{ μg L}^{-1}$, respectivamente), comprovando a eficiência do tratamento até esta etapa.

Antes da realização dos experimentos de recuperação foi necessário realizar a determinação do tempo de contato necessário, entre o AMS incorporado ao lodo e os ímãs acoplados às paletas de agitação do equipamento jarteste. Logo, a Figura 48, apresenta as eficiências de recuperação do AMS para os tempos de contato de 15, 30 e 60 minutos, bem como os valores de turbidez e sólidos suspensos totais – SST residuais do lodo, parâmetros indicativos de desempenho adotados para avaliar indiretamente a eficiência de recuperação.

Analisando a Figura 48, observa-se que para um lodo com concentração inicial de SST de $14,8 \text{ g L}^{-1}$ (massa de 7,4 g, para o volume reacional empregado de 500 mL, da qual 1,3 g ou 17,6% eram compostos por AMS) e com turbidez inicial de 3700 uT, os valores de recuperação do AMS foram superiores a 73,2 % para todos os tempos de contato, evidenciando a potencialidade de recuperação magnética do AMS incorporado ao lodo, por meio do emprego de ímãs de neodímio e geração de um campo magnético.

Figura 48 – Eficiência de recuperação do AMS incorporado ao lodo em bateladas para os tempos de contato de 15, 30 e 60 minutos.



*SST – sólidos suspensos totais
Fonte: Autor (2023)

A partir do tempo de contato de 30 minutos, é possível observar que não houve aumento de eficiência em relação à recuperação magnética, atestados pela estabilidade dos valores dos parâmetros de turbidez e SST. Corroborando com os resultados, o tempo de contato de 30 minutos foi o mais eficiente, uma vez que foi possível recuperar, 81,7 % (1,06 g) da massa de AMS inicial e que as concentrações de SST e turbidez residuais do lodo foram de $12,58 \text{ g L}^{-1}$ (6,29 g) e 2560 uT, sendo, portanto, o tempo a ser empregado nas etapas seguintes (Experimento C4c). A Figura 49 apresenta a foto do AMS recuperado, aderido à superfície dos ímãs, no tempo de contato de 30 min.

Figura 49 - Massa de AMS recuperada no tempo de contato de 30 minutos.



Fonte: Autor (2023)

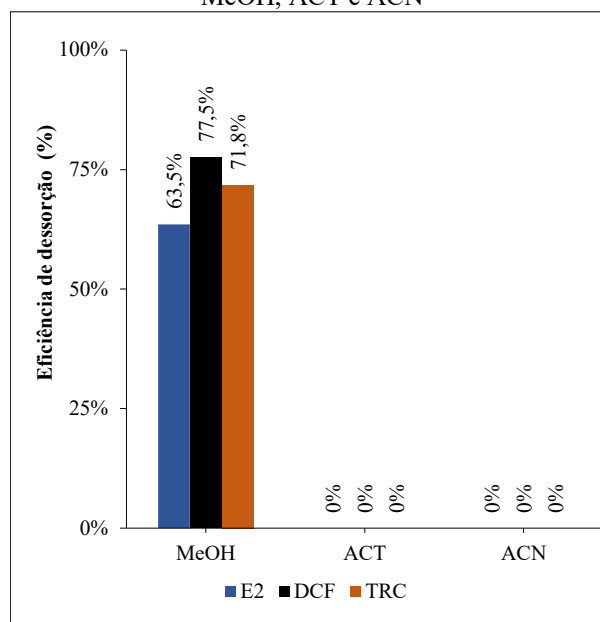
5.3.5.2 Experimento C4b – Dessorção dos contaminantes do AMS e Recuperação dos solventes

Após a recuperação do AMS no Experimento C4a, o material foi submetido ao processo de dessorção. Considerando as eficiências dessortivas observadas no Experimento B2, adotou-se a metodologia de dessorção dos contaminantes empregando-se os solventes em bateladas sequenciais seguindo a ordem MeOH → ACT → ACN.

De acordo com o esperado, analisando a Figura 50, não foi possível dessorver 100% dos compostos adsorvidos. Observou-se que as eficiências de dessorção de E2, DCF e TRC, para o solvente MeOH, foram de 63,5; 77,5 e 71,8%, respectivamente. Além disso, verificou-se que as eficiências de dessorção de ACT e ACN foram praticamente nulas (valores residuais inferiores ao LQ do método de análise) para todos os compostos, evidenciando que a dessorção dos contaminantes estudados pode ser realizada somente com o emprego de metanol.

Tal resultado pode ser explicado analisando-se a polaridade dos contaminantes estudados e dos solventes empregados, uma vez que, contaminantes de baixa polaridade como E2, DCF e TRC (Tabela 8) tendem a ter mais afinidade com solventes apolares (LI et al., 2018). Logo, considerando a polaridade dos solventes empregados em ordem decrescente, MeOH < ACT < ACN, era esperado que o MeOH fosse o mais eficiente no processo de dessorção, corroborando com o obtido.

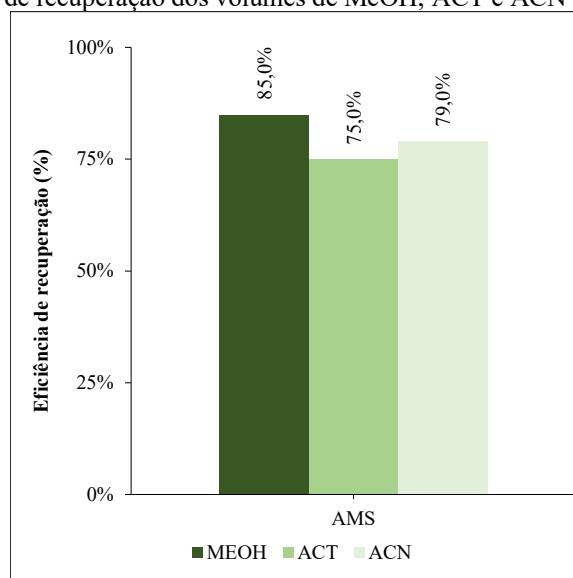
Figura 50 - Percentual de eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS com emprego dos solventes MeOH, ACT e ACN



Fonte: Autor (2023)

Após o processo de dessorção, a massa de AMS foi separada magneticamente e os volumes finais de cada um dos solventes utilizados foram recuperados em evaporador rotativo visando sua reutilização nos próximos ciclos e Experimentos C4c e C4d, conforme apresenta a Figura 51.

Figura 51 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção



Fonte: Autor (2023)

Analisando a Figura 51, observa-se que foi possível recuperar 85; 75 e 79% dos volumes de MeOH, ACT e ACN, respectivamente, empregados na dessorção dos

contaminantes, correspondendo a 85, 75 e 79 mL, respectivamente. Desta forma, a adoção deste procedimento pode contribuir para a viabilidade financeira do processo de adsorção, recuperação, dessorção e reutilização com emprego de adsorvedores magnetizados.

5.3.5.3 Experimentos C4c e C4d – Reutilização do AMS recuperado

Considerando os resultados obtidos nos Experimentos C4a e C4b foram realizados os experimentos C4c e C4d para avaliação da capacidade de reutilização do AMS recuperado - AMS_(nº reutilização X).

Tratando-se do Experimento C4c, a Figura 52 apresenta as concentrações residuais de E2, DCF e TRC, do sobrenadante após CFS associado à adsorção em AMS_(nº reutilização X), após 4 ciclos de reutilização.

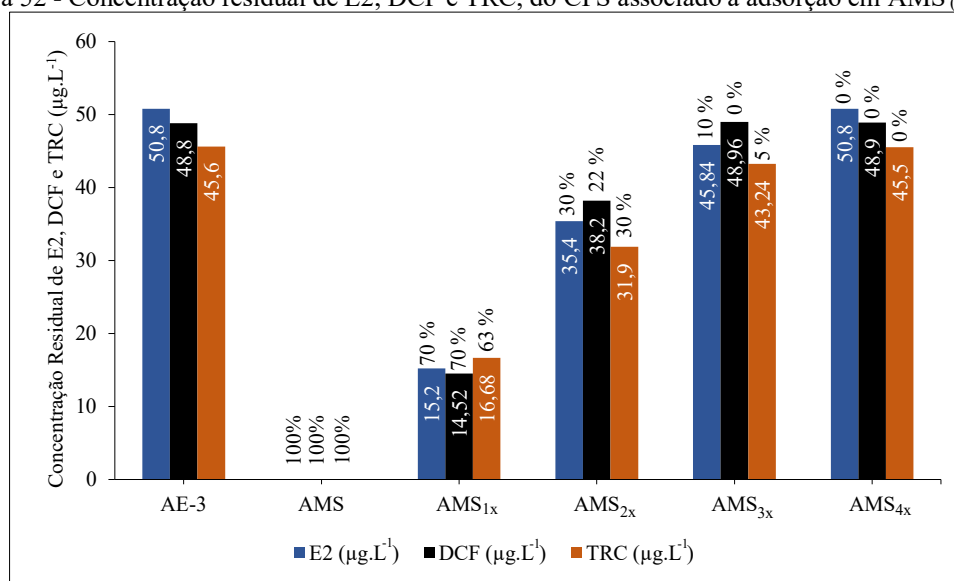
Similarmente ao obtido no Experimento C4a, utilizando AE-3 com turbidez, cor aparente e verdadeira de 105 uT, 286 e 54 uH, respectivamente, as análises do sobrenadante da etapa de sedimentação para produção de lodo, resultaram em valores residuais médios de 4,1 uT de turbidez, 4,8 e 1,4 uH de cor aparente e verdadeira, respectivamente, correspondendo a remoções médias de 95,4; 98,3 e 97,4 % em todos os ciclos, valores considerados compatíveis ao tratamento simulado até esta etapa.

Analisando a Figura 52 observa-se que a eficiência média de remoção de E2, DCF e TRC do AMS após sua primeira reutilização (AMS_{1x}) foi de 67,7%, indicando uma redução média de eficiência na remoção dos compostos de 32,3%. O mesmo comportamento pode ser observado nas subseqüentes reutilizações do AMS, com eficiências médias de 27,3; 5 e 0%, para AMS_{2x}, AMS_{3x} e AMS_{4x}, respectivamente, que correspondem às reduções médias de eficiência de 72,7; 95 e 100%, respectivamente.

Como a dosagem de AMS_(nº reutilização X) aplicado em cada ciclo foi fixada em 30 mg L⁻¹, a perda de eficiência do adsorvedor a cada reutilização pode ser decorrente do recobrimento dos sítios ativos do carvão pelas espécies hidrolosiladas do metal do coagulante geradas no processo de coagulação e parte das próprias impurezas contidas na água bruta, incluindo os contaminantes.

Vale ressaltar que similarmente ao obtido no Experimento C4a, a eficiência média de recuperação magnética do AMS_{nx} para os quatro ciclos de reutilização foi de 80 ± 1,5 %.

Figura 52 - Concentração residual de E2, DCF e TRC, do CFS associado à adsorção em AMS (nº ciclo X),

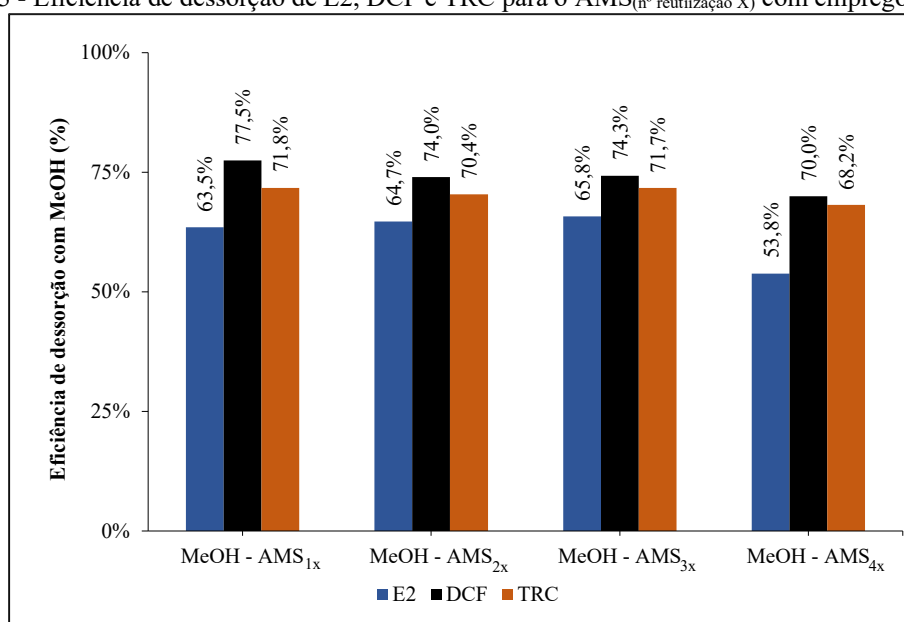


Fonte: Autor (2023)

Analisando a Figura 53 observa-se que as eficiências de dessorção de E2, DCF e TRC, para o solvente MeOH, foram, em média de 61,9; 73,9 e 70,5 %, respectivamente, similares aos observados no Experimento C4b.

Como observado no Experimento C4b, não foi possível dessorver 100% e somente a aplicação do solvente MeOH foi suficiente para dessorção dos contaminantes. Como as eficiências de dessorção para ACN e ACT foram praticamente nulas em todos os ciclos para todos os compostos estudados, estes resultados não foram graficamente expressos na Figura 53.

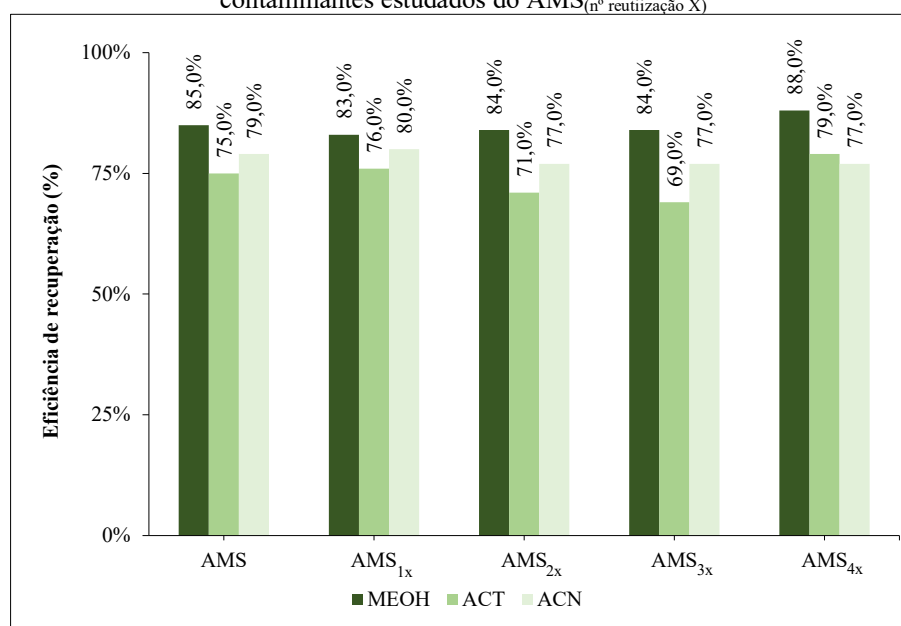
Figura 53 - Eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS (nº reutilização X) com emprego de MeOH



Fonte: Autor (2023)

Após o processo de dessorção, a massa de AMS foi separada magneticamente e os volumes finais de cada um dos solventes utilizados foram recuperados em evaporador rotativo, conforme apresenta a Figura 54. Considerando todos os ciclos, observou-se que foi possível recuperar em média 88,4; 74 e 79% dos volumes de MeOH, ACT e ACN, respectivamente, empregados na dessorção dos contaminantes, correspondendo a 84,8; 74 e 78 mL, respectivamente.

Figura 54 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção dos contaminantes estudados do AMS_(n° reutilização X)



Fonte: Autor (2023)

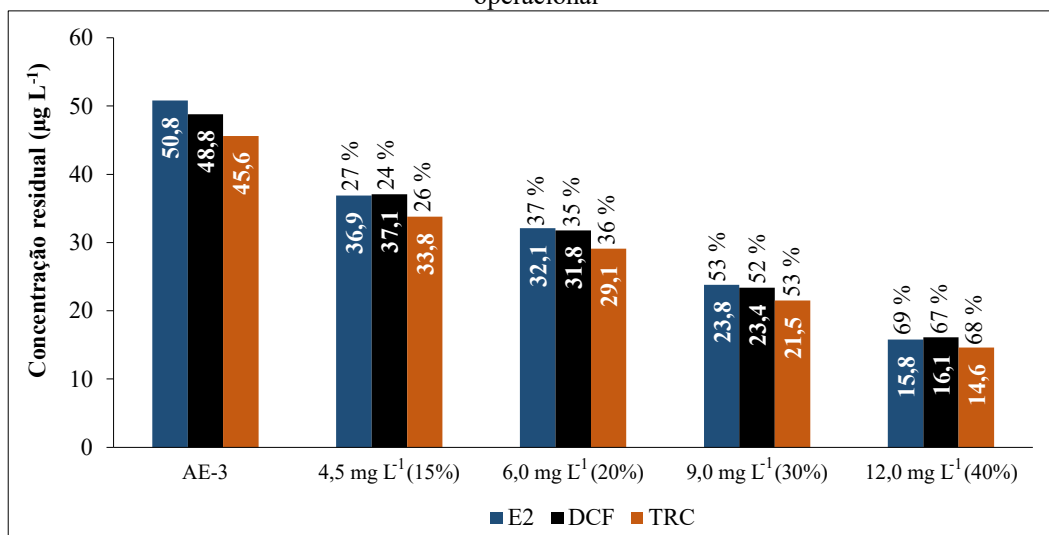
Em função dos resultados apresentados no Experimento C4c, foi realizado o Experimento C4d, no qual foi desenvolvida uma estratégia operacional, de dosagem de AMS novo – AMS₍₀₎, visando suprir a crescente perda de eficiência de adsorção do AMS_(n° reutilização X) observada a cada ciclo.

Foram simuladas as etapas de CFS, com a aplicação de incrementos de 15; 20; 30 e 40% de AMS₍₀₎, em relação à dosagem pré-fixada de 30 mg L⁻¹, que correspondem respectivamente a 4,5; 6,0; 9,0 e 12 mg L⁻¹, conforme apresenta a Figura 55.

Analisando a Figura 55, observa-se que dentre os incrementos empregados, a dosagem de 6,0 mg L⁻¹ correspondente a 20% da dosagem fixada de AMS₍₀₎, resultando em remoções de 37, 35 e 36% de E2, DCF e TRC da AE-3, respectivamente, sendo esse o incremento selecionado para aplicação nas etapas seguintes, uma vez que a eficiência média perdida na primeira reutilização foi de 32,3% para os contaminantes.

Ressalta-se ainda que, o emprego de $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ de incremento (15%) não correspondeu a percentuais de remoção de E2, DCF e TRC que fossem suficientes para suprir a perda de eficiência (32,3 %), ao passo que o emprego de dosagens de incremento superiores a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ (>20%), apesar de resultarem em remoções maiores que a necessária, não justifica sua adoção.

Figura 55 - Concentrações residuais e eficiência de remoção de E2, DCF e TRC do Experimento de estratégia operacional



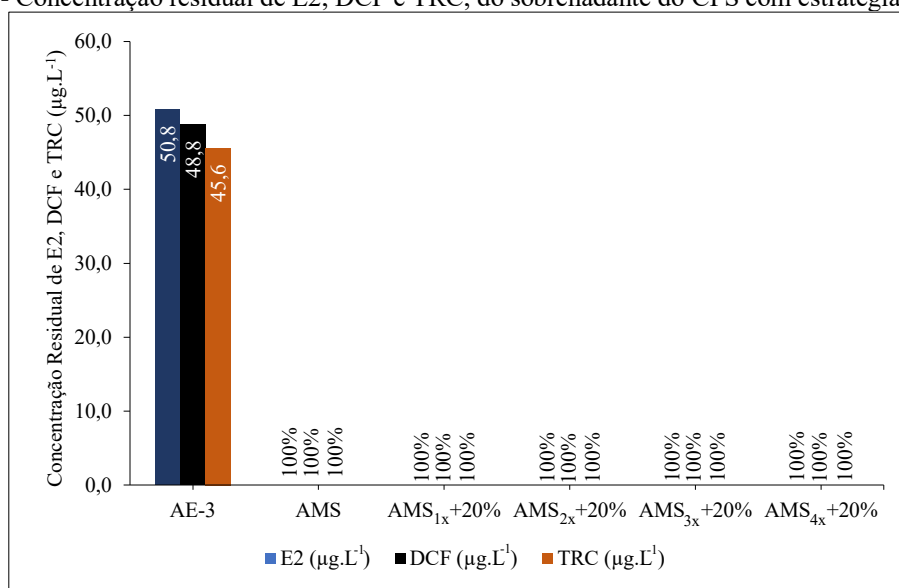
Fonte: Autor (2023)

Assim, a estratégia operacional definida para aplicação nos experimentos de tratabilidade considerando a recuperação magnética, dessorção, recuperação de solvente e reutilização do AMS, visando suprir a perda de eficiência do AMS recuperado a cada ciclo de reutilização foi de 30 mg L^{-1} de AMS_(n° reutilização X), acrescida da dosagem suplementar de 20%, ou seja, de 6 mg L^{-1} de AMS₍₀₎.

Similarmente ao obtido no Experimento C4a, utilizando AE-3, as análises do sobrenadante da etapa de sedimentação para produção de lodo, em relação aos parâmetros turbidez, cor aparente e verdadeira, resultaram em valores residuais de 4,6 uT, 5,2 e 1,9 uH respectivamente, correspondendo a remoções de 95,6; 98,2 e 96,6 %, valores considerados compatíveis ao tratamento simulado até esta etapa.

Analisando a Figura 56, observa-se que a aplicação do incremento de 20% de AMS₍₀₎ em cada ciclo de reutilização do material foi eficiente, resultando em residuais inferiores ao do LQ do método cromatográfico para os compostos E2, DCF e TRC, para um fator de concentração de 20x (0,295; 0,6 e 0,307 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), evidenciando a eficiência da estratégia operacional.

Figura 56 - Concentração residual de E2, DCF e TRC, do sobrenadante do CFS com estratégia operacional

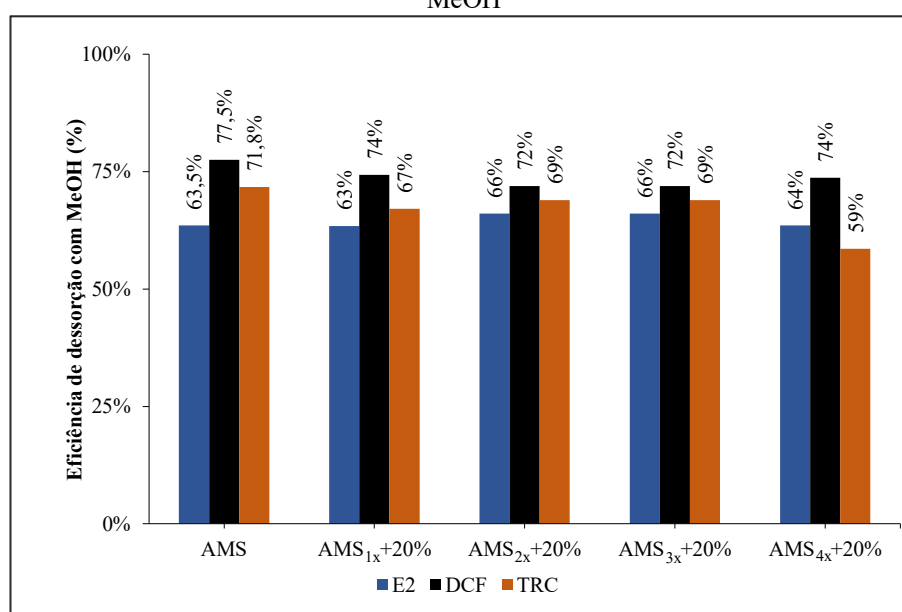


Fonte: Autor (2023)

Vale ressaltar que, similarmente ao obtido nos Experimentos C4a e C4c, a eficiência média de recuperação magnética do AMS_(nº reutilização X), acrescida da dosagem suplementar de 20%, para os quatro ciclos foi de $80 \pm 1,5$ %.

Analisando a Figura 57 observa-se que as eficiências de dessorção de E2, DCF e TRC, para o solvente MeOH, foram, em média de 64,5; 73,9 e 67,2 %, respectivamente, similares aos observados no Experimento C4b.

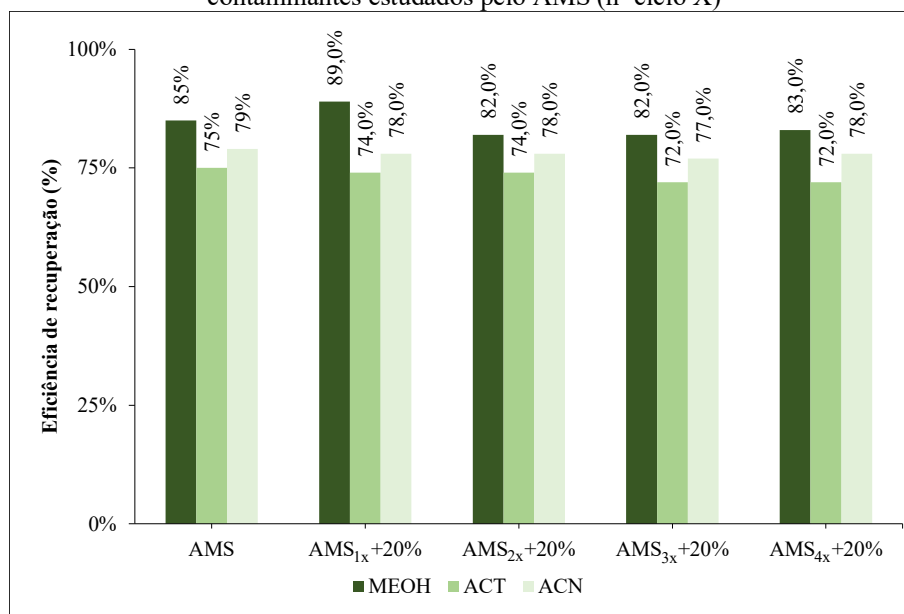
Figura 57 - Percentual de eficiência de dessorção de E2, DCF e TRC para o AMS (nº ciclo X)+20% com emprego de MeOH



Fonte: Autor (2023)

Após o processo de dessorção, a massa de AMS_(nº reutilização X), acrescida da dosagem suplementar de 20%, foi separada magneticamente e os volumes finais de cada um dos solventes utilizados foram recuperados em evaporador rotativo, conforme apresenta a Figura 58. Considerando todos os ciclos, observou-se que foi possível recuperar em média 84,2; 73,4 e 78% dos volumes de MeOH, ACT e ACN, respectivamente, empregados na dessorção dos contaminantes, correspondendo a 84,2; 73,4 e 78 mL, respectivamente.

Figura 58 - Percentuais de recuperação dos volumes de MeOH, ACT e ACN empregados na dessorção dos contaminantes estudados pelo AMS (nº ciclo X)



Fonte: Autor (2023)

Desta forma, pode-se concluir que o emprego de adsorvedores magnetizados no tratamento de água para consumo humano visando a remoção de E2, DCF e TRC, pode ser uma técnica viável e promissora, visto as eficiências obtidas acerca da: recuperação magnética do material, dessorção dos contaminantes, recuperação dos solventes empregados e reutilização do material; podendo constituir de uma solução técnica e ambientalmente sustentável com produção de água com qualidade segura para consumo humano e redução na geração de resíduos em ETAs.

6 CONCLUSÕES

Com o propósito de avaliar a o desempenho do emprego de adsorvedores pulverizados magnetizados na adsorção e dessorção de 17β -Estradiol – E2, Diclofenaco - DCF e Triclosan – TRC, como processo complementar ao tratamento de águas para abastecimento por ciclo completo visando sua reutilização foi conduzido um programa experimental, do qual pôde-se concluir que em relação:

A Fase A de implementação e validação do método cromatográfico para análise qualitativa de E2, DCF e TRC

- A linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 0,9999; 0,9998; 0,9989 e 0,9984 para E2, DCF e TRC, respectivamente. Os valores de LD ($E2 = 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$, $DCF = 3,1$ e $TRC = 1,9 \mu\text{g L}^{-1}$) e de LQ ($E2 = 5,9 \mu\text{g L}^{-1}$, $DCF = 12,0$ e $TRC = 6,2 \mu\text{g L}^{-1}$) indicaram que o método possui boa sensibilidade, principalmente considerando que por meio do processo de preparo de amostras por extração em fase sólida – SPE, considerando um FC de 500 vezes, foi possível obter valores de LQ de 11,8; 24,0 e 12,3 ng L^{-1} , para E2, DCF e TRC, respectivamente;
- Foram atingidas exatidão e precisão adequadas, com percentuais de recuperação porcentagens de recuperação variaram de 100,9 a 107,9% para PD de E2; 111,0 a 118,7% para PC de E2; 99,4 a 110,5% para PD de DCF; 104,8 a 116,8% para PC de DCF e 93,2 a 125,1% para PD de TRC; 101,1 a 113,2% para PC de TRC, com DPRs entre as medidas sempre inferiores a 10,72% (valor máximo determinado pela equação de Horwitz). O EM foi considerado satisfatório, e o método cromatográfico foi específico/seletivo para a E2, DCF e TRC;

A Fase B de seleção do adsorvedor magnetizado e caracterização

- Entre os materiais adsorvedores utilizados, o que apresentou maior eficiência de remoção dos contaminantes estudados E2, DCF e TRC foi o CAP5mag, com eficiências de 100; 58,1 e 79,0%, respectivamente;
- O processo de dessorção foi norteado pela afinidade/capacidade de interação e/ou solubilização dos contaminantes estudados, sendo o CAP5mag o adsorvedor magnetizado que apresentou a maior eficiência de dessorção dos contaminantes

estudados para os três solventes empregados, com massa total desorvida de 147,2; 51,0 e 38,0 μg , para metanol - MeOH, acetona – ACT e acetonitrila - ACN, respectivamente, sendo então o adsorvedor magnetizado selecionado - AMS;

- Apesar do processo de magnetização acarretar reduções de 50,3; 39,3 e 31,2 % do número de iodo, área superficial específica de microporos e volume específico em função dos microporos, respectivamente, a eficiência adsortiva do material foi aumentada, indicando que o processo de magnetização pode ter atribuído características físico-químicas que favoreceram a adsorção;
- A presença de ligações C=C (1560 cm^{-1}), C-H (2970 cm^{-1}), -CH (870 cm^{-1}), o surgimento de grupos oxigenados Fe-O ($570\text{ a }630\text{ cm}^{-1}$) obtidas por meio da análise de FTIR-ATR, observadas no CAP5mag após o processo de magnetização, bem como as características de polaridade e solubilidade dos compostos, podem ser responsáveis pela maior eficiência na adsorção deste material, e pela ordem de eficiência obtida no experimento B1 (E2 > TRC > DCF).
- As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV permitiram observar alterações na superfície do adsorvedor selecionado após o processo de magnetização, conferindo um aspecto rugoso à superfície, porém com redução da área superficial específica e do volume específico em função dos microporos.
- As isotermas de adsorção elaboradas com AMS, indicaram que o modelo de Sips correspondeu ao melhor ajuste dos dados para os compostos estudados, com valores de R^2 de 0,96; 0,97 e 0,95, para E2, DCF e TRC, respectivamente, indicando que a adsorção dos compostos provavelmente ocorre em múltiplas camadas sendo um processo heterogêneo.

A Fase C de experimentos de tratabilidade por ciclo completo associada à adsorção com recuperação do AMS visando sua reutilização

- O tratamento pela técnica de ciclo completo apresentou porcentagens de remoção de apenas 9,5; 0,6 e 5,4% para E2, DCF e TRC, respectivamente, não sendo eficiente na remoção destes compostos, o que requer a adoção de tratamento complementar para assegurar a qualidade da água produzida para consumo humano;

- Para remoção de E2, DCF e TRC, a aplicação do AMS, com dosagens de 70 e 30 mg L⁻¹, simulando a aplicação após a coagulação (tempo de contato de 30 min) e na captação de água bruta (tempo de contato de 60 min), respectivamente, resultou em concentrações residuais inferiores ao LQ do método cromatográfico, correspondendo a remoções de 100%, evidenciando assim a eficácia da aplicação do AMS como processo complementar ao tratamento por ciclo completo;
- O tempo de contato de 30 minutos foi selecionado para aplicação na recuperação magnética do AMS em bateladas, com eficiências médias de $80 \pm 1,5$ %.
- O processo de dessorção de E2, DCF e TRC do AMS com o solvente de maior eficiência - metanol resultou em eficiências médias superiores a 61,9; 73,9 e 67,5 %, respectivamente;
- A recuperação do metanol empregado no processo de dessorção por evaporação e condensação, resultou em recuperação média superior a 84,2%, podendo contribuir para a viabilidade de aplicação da tecnologia;
- A reutilização do AMS em 4 ciclos levou à exaustão da capacidade adsortiva do material e a adoção de uma estratégia operacional de suplementação da dosagem de 20% de AMS novo a cada ciclo resultou em remoções de praticamente 100% dos compostos.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função do trabalho realizado, pode-se recomendar para pesquisas futuras que desejem dar prosseguimento aos estudos de aplicação de adsorvedores magnetizados no tratamento de água para abastecimento:

- Avaliar a eficiência da tecnologia em relação a outros contaminantes e águas/lodo de diferentes características;
- Realização de investigações complementares a fim de fornecer subsídios para definição dos parâmetros de projeto e de operação em relação à recuperação magnética de AMS, à dessorção dos analitos, à recuperação do solvente e à reutilização;
- Avaliar a recuperação magnética de adsorvedores em regime de escoamento contínuo;
- Avaliar a eficiência da tecnologia em diferentes escalas com análise de viabilidade financeira.

BIBLIOGRAFIA

ABNT. ABNT NBR 11834 - Carvão ativado pulverizado - Especificação - Associação Brasileira de Normas Técnicas. . 1991.

ABNT. Resíduos sólidos – Classificação. . 2004, p. 1–605.

ACHON, Cali Laguna; BARROSO, Marcelo Melo; CORDEIRO, João Sérgio. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 115–122, 2013. DOI: 10.1590/S1413-41522013000200003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522013000200003&lng=pt&tlng=pt.

AFIFI, Raafat; ELNWISHY, Nagwa; HANNORA, Amro; HEDSTRÖM, Martin; MATTIASSON, Bo; OMRAN, Helmy; ALHARBI, O. M. L.; ALI, Imran. SPE and HPLC monitoring of 17- β -estradiol in Egyptian aquatic ecosystems. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, [S. l.], v. 39, n. 8, p. 428–434, 2016. DOI: 10.1080/10826076.2016.1174712.

AHMAD, Azhan; PRIYADARSHANI, Monali; DAS, Sovik; GHANGREKAR, Makarand Madhao. Role of bioelectrochemical systems for the remediation of emerging contaminants from wastewater: A review. **Journal of Basic Microbiology**, [S. l.], v. 62, n. 3–4, p. 201–222, 2022. DOI: 10.1002/jobm.202100368. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jobm.202100368>.

ALDEGUER ESQUERDO, Alejandro; VARO GALVAÑ, Pedro José; SENTANA GADEA, Irene; PRATS RICO, Daniel. Carbamazepine and Diclofenac Removal Double Treatment: Oxidation and Adsorption. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 18, n. 13, p. 7163, 2021. DOI: 10.3390/ijerph18137163. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/13/7163>.

ALJUHANI, Naif et al. Protective effects of Ajwa date extract against tissue damage induced by acute diclofenac toxicity. **Journal of Taibah University Medical Sciences**, [S. l.], v. 14, n. 6, p. 553–559, 2019. DOI: 10.1016/j.jtumed.2019.10.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtumed.2019.10.002>.

ALTINTIG, Esra; ONARAN, Muge; SARI, Ahmet; ALTUNDAG, Huseyin; TUZEN, Mustafa. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 220, p. 313–321, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.077. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058418304838>.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; MUÑOZ, M.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; GARCÍA, J. Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust- *Onopordum acanthium* L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 183, p. 294–305, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.077. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479716306430>.

ANECK-HAHN, Natalie H.; ZIJL, Magdalena C. Van; SWART, Pieter. Estrogenic activity , selected plasticizers and potential health risks associated with bottled water in South Africa. *[S. l.]*, p. 253–262, 2018. DOI: 10.2166/wh.2018.043.

ANIA, C. O.; MENÉNDEZ, J. A.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. **Carbon**, *[S. l.]*, v. 42, n. 7, p. 1383–1387, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.01.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862230400048X>.

ANVISA. RESOLUÇÃO-RE Nº 899, DE 29 DE MAIO DE 2003. **Portaria 2836**, *[S. l.]*, n. 18, p. 1–11, 2003.

ANVISA. Resolução da diretoria colegiada – RDC 29/2021. Lista de substâncias de ação conservante permitidas para produtos de higiene pessoal. . 2021, p. 1–7.

AQUINO, S. F.; EMANUEL, M. F.; BRANDT, E. M. F.; CARLOS, A. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Destino e mecanismos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, *[S. l.]*, v. 18, p. 5–9, 2013.

ARAUJO, Frederico Goytacazes De. Desenvolvimento e validação de metodologia por UPLC-MS/MS para determinação de produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e desreguladores endócrinos na bacia hidrográfica do rio Guandu-RJ. *[S. l.]*, 2020. Disponível em: <http://www.bdttd.uerj.br/handle/1/16336>.

ASSUNÇÃO, Emily Gianly. **EMOÇÃO DE CONTAMINANTES POR BIOFILTRAÇÃO APLICADA AO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO**. 2021. Universidade Estadual de Londrina, *[S. l.]*, 2021.

ASTUTI, Widi; SULISTYANINGSIH, Triastuti; KUSUMASTUTI, Ella; THOMAS, Gui Yanny Ratna Sari; KUSNADI, Rizky Yogaswara. Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 287, p. 121426, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121426. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241930656X>.

ATZENI, Fabiola; FRANCESCO, Ignazio; PIERCARLO, Masala. A Review of Chronic Musculoskeletal Pain : Central and Peripheral Effects of Diclofenac. **Pain and Therapy**, *[S. l.]*, v. 7, n. 2, p. 163–177, 2018. DOI: 10.1007/s40122-018-0100-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40122-018-0100-2>.

AVILA, Fernanda Diniz. **ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE AGROTÓXICOS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO**. 2022. Universidade Estadual de Londrina, *[S. l.]*, 2022.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 2017, p. 1–11, 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>.

AZAM, Kshaf et al. Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 104220, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104220. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104220>.

BABU, D. Syam; SRIVASTAVA, Vartika; NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. Suresh. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 696, p. 133961, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133961. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719339312>.

BAJAJ, Bharat; MALHOTRA, B. D.; CHOI, Sunju. Preparation and characterization of activated carbon for triclosan removal by NF from a real drinking water source – Effect of natural organic matter. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 519, n. 3, p. 1219–1223, 2010. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.072. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.072>.

BATLOUNI, Michel. Anti-inflamatórios não esteroides: Efeitos cardiovasculares, cerebrovasculares e renais. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, [S. l.], v. 94, n. 4, p. 556–563, 2010. DOI: 10.1590/S0066-782X2010000400019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0066-782X2010000400019&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

BEHERA, Shishir Kumar; OH, Seok Young; PARK, Hung Suck. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 179, n. 1–3, p. 684–691, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.056. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.056>.

BELOVA, T. P. Adsorption of heavy metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Fe²⁺) from aqueous solutions by natural zeolite. **Heliyon**, [S. l.], v. 5, n. 9, p. e02320, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02320. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844019359808>.

BELTRÁN, Fernando J.; POCOSTALES, Pablo; ALVAREZ, Pedro; OROPESA, Ana. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 163, n. 2–3, p. 768–776, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.033.

BENHAMED, Imane; BARTHE, Laurie; KESSAS, Rachid; JULCOUR, Carine; DELMAS, Henri. Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 187, p. 228–237, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316300133>.

BERČIČ, Gorazd; PINTAR, Albin; LEVEC, Janez. Desorption of Phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 35, n. 12, p. 4619–4625, 1996. DOI: 10.1021/ie960208m. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie960208m>.

BEVER, Candace S. et al. Chemosphere Effects of triclosan in breast milk on the infant fecal microbiome. **Chemosphere**, [S. l.], v. 203, p. 467–473, 2018. a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.186. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.186>.

BEVER, Candace S. et al. Effects of triclosan in breast milk on the infant fecal microbiome. **Chemosphere**, [S. l.], v. 203, p. 467–473, 2018. b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.186. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518306143>.

BHADRA, Biswa Nath; SEO, Pill Won; JHUNG, Sung Hwa. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 301, p. 27–34, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.143. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>.

BODZEK, Michał; DUDZIAK, Mariusz. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. **Desalination**, [S. l.], v. 198, n. 1–3, p. 24–32, 2006. DOI: 10.1016/j.desal.2006.09.005.

BONNE, Bénilde; GOMEZ, Elena; ALALI, Mellis; ROSAIN, David; FENET, Hélène; COURANT, Frédérique. Science of the Total Environment Metabolomics assessment of the effects of diclofenac exposure on *Mytilus galloprovincialis*: Potential effects on osmoregulation and reproduction. [S. l.], v. 614, p. 611–618, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.146.

BONNEFILLE, Bénilde; GOMEZ, Elena; COURANT, Frédérique; ESCANDE, Aurélie; FENET, Hélène. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 131, n. April, p. 496–506, 2018. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.04.053.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006. DOI: 10.1016/j.bej.2006.04.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X0600091X>.

BORDBAR, A. K.; RASTEGARI, A. A.; AMIRI, R.; RANJBAKSH, E.; ABBASI, M.; KHOSROPOUR, A. R. Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization. **Biotechnology Research International**, [S. l.], v. 2014, p. 1–6, 2014. DOI: 10.1155/2014/705068.

BORGES, F. M.; SILVA, F. P.; CARVALHO, M. C.; GUALBERTO FILHO, A. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. **ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, [S. l.], v. 21, 2003.

BRASIL. LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997. Política Nacional de Recursos Hídricos. . 1997, p. 1–13.

BRASIL. LEI Nº 9.605, DE 12 DE FEVEREIRO DE 1998. Lei de Crimes Ambientais. . 1998, p. 1–16.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005 (Retificada). . 2005, 204, p. 36.

BRASIL. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. . 2010, p. 1–19.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº. 430, de 13 de maio de 2011. . 2011, p. 01–20.

BRASIL. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017 - Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. . 2017, p. 01–856.

BRASIL. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade - Altera o Anexo XX da Portaria de Consilidação nº 5. . 2021.

BUXTON, Herbert T.; KOLPIN, Dana W. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams. **Water Encyclopedia**, [S. l.], v. 5, p. 605–608, 2005. CAIS, Thayná Aparecida. **Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de Furnas no município de Alfenas-MG**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, [S. l.], 2016.

CARDOSO, MARIANE LIBÓRIO. **REMOÇÃO DE PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM ÁGUAS COM MICROALGAS E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**. 2018. Universidade Estadual de Londrina, [S. l.], 2018.

CEE. DIRETIVA DO CONSELHO relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos produtos cosméticos (76/768/CEE). . 1976, p. 31.

CHATURVEDI, Preeti; SHUKLA, Parul; GIRI, Balendu Shekher; CHOWDHARY, Pankaj; CHANDRA, Ram; GUPTA, Pratima; PANDEY, Ashok. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. **Environmental Research**, [S. l.], v. 194, p. 110664, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935120315619>.

CHEN, Yixia; LIN, Mingwei; ZHUANG, Dan. Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis. **Chemosphere**, [S. l.], v. 297, p. 133932, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133932. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522004258>.

CHO, Eun Ji; KANG, Jin Kyu; MOON, Joon Kwan; UM, Byung Hwan; LEE, Chang Gu; JEONG, Sanghyun; PARK, Seong Jik. Removal of triclosan from aqueous solution via adsorption by kenaf-derived biochar: Its adsorption mechanism study via spectroscopic and experimental approaches. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, p. 106343, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106343. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106343>.

CHTOUROU, Mariem; MALLEK, Maryam; DALMAU, Montserrat; MAMO, Julian; SANTOS-CLOTAS, Eric; SALAH, Abdelhamid Ben; WALHA, Khaled; SALVADÓ, Victoria; MONCLÚS, Hèctor. Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 118, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2018.06.019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582018303409>.

CORRÊA, Joane M. M.; SANSON, Ananda L.; MACHADO, Célia F.; AQUINO, Sérgio F.; AFONSO, Robson J. C. F. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 28, n. 23, p. 30242–30254, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-12787-z.

CREMADES, L. V.; CUSIDÓ, J. A.; ARTEAGA, F. Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 201, p. 1071–1080, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.094.

CUERDA-CORREA, Eduardo Manuel; ALEXANDRE-FRANCO, María F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Carmen. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. **Water**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 102, 2019. DOI: 10.3390/w12010102. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/1/102>.

CUSIOLI, Luís Fernando; QUESADA, Heloise Beatriz; BARBOSA DE ANDRADE, Murilo; GOMES, Raquel Guttierrez; BERGAMASCO, Rosângela. Application of a novel low-cost adsorbent functioned with iron oxide nanoparticles for the removal of triclosan present in contaminated water. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 325, n. June, 2021. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111328.

DA MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves; TAVARES, Rosângela Gomes; DE ARRUDA, Valmir Cristiano Marques; CORREA, Marcus Metri; PEREIRA, Luciana José Ribeiro. Generation, treatment and final disposal of the waste of water treatment stations in the state of pernambuco, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 761–771, 2019. DOI: 10.1590/s1413-41522019175810.

DA SILVA, Jerusa Marques; MENDONÇA, Patrícia Pereira; PARTATA, Anette Kelsei. Anti-inflamatórios não-esteróides e suas propriedades gerais. **Rev Cient ITPAC [Internet]**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 5–12, 2014.

DAHOU, Mohammed; EL MOUSSAOUITI, Mohammed; ARSHAD, Muhammad Azeem; MOUSTAHSINE, Souad; ASSAFI, Mohamed. Synthesis and characterization of drinking water treatment plant sludge-incorporated Portland cement. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 891–901, 2018. DOI: 10.1007/s10163-017-0650-0.

DAS SARKAR, Soma; NAG, Subir Kumar; KUMARI, Kavita; SAHA, Keya; BANDYOPADHYAY, Sudarshan; AFTABUDDIN, Mohammad; DAS, Basanta Kumar. Occurrence and Safety Evaluation of Antimicrobial Compounds Triclosan and Triclocarban in Water and Fishes of the Multitrophic Niche of River Torsa, India. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 79, n. 4, p. 488–499, 2020. DOI: 10.1007/s00244-020-00785-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00785-0>.

DE FRANCO, Marcela Andrea Espina; DE CARVALHO, Cassandra Bonfante; BONETTO, Mariana Marques; DE PELEGRINI SOARES, Rafael; FÉRIS, Liliana Amaral. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 181, p. 145–154, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.138.

DE MORAES, Nicolas Perciani; BOLDRIN, Flávio Henrique Covolam; CAMPOS, Tiago Moreira Bastos; THIM, Gilmar Patrocínio; LIANQING, Yu; DE VASCONCELOS LANZA, Marcos Roberto; RODRIGUES, Liana Alvares. Black-wattle tannin/kraft lignin H₃PO₄-activated carbon xerogels as excellent and sustainable adsorbents. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 227, p. 58–70, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.125. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813022030276>.

DE VARGAS BRIÃO, Giani; HASHIM, Mohd Ali; CHU, Khim Hoong. The Sips isotherm equation: Often used and sometimes misused. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 58, n. 5, p. 884–892, 2023. DOI: 10.1080/01496395.2023.2167662. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2023.2167662>.

DERKACHEVA, O. Yu; PONOMAREV, D. A.; SPITSYN, A. A.; NG'I, Chu Kong. Change in the Functional Composition of the Carbon Surface upon Water Vapor Activation. **Russian Journal of Applied Chemistry**, [S. l.], v. 94, n. 7, p. 996–1001, 2021. DOI: 10.1134/S1070427221070181.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. **São Carlos: LDiBe**, [S. l.], 2011.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. [s.l.] : LDiBe, 2017. v. 11 DOI: 10.1590/S1413-41522006000200001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522006000200001&lng=pt&tlng=pt.

DI BERNARDO, Luiz; PAZ, Lyda Patricia Sabogal. Seleção de tecnologias de tratamento de água. **São Carlos: LDiBe**, [S. l.], 2008.

Diclofenac | **C₁₄H₁₁Cl₂NO₂** - **PubChem**. [s.d.]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033#section=Solubility>. Acesso em: 18 nov. 2022.

DIL, Ebrahim Alipanahpour; GHAEDI, Mehrorang; ASFARAM, Arash; BAZRAFESHAN, Ali Akbar. Ultrasound wave assisted adsorption of congo red using gold-magnetic nanocomposite loaded on activated carbon: Optimization of process parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 46, p. 99–105, 2018. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.040. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417718303018>.

DING, Tengda; WEI, Liyan; HOU, Zhangming; LIN, Shiqi; LI, Juying. Biological responses of alga *Euglena gracilis* to triclosan and galaxolide and the regulation of humic acid. **Chemosphere**, [S. l.], v. 307, p. 135667, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135667. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522021609>.

DOS SANTOS, Mauricius Marques; BREHM, Franciane de Almeida; FILIPPE, Tais Cristina; KNAPIK, Heloise Garcia; DE AZEVEDO, Júlio César Rodrigues. Ocorrência e avaliação de risco de parabeno e triclosan em águas superficiais na região sul do Brasil: Um problema de poluentes emergentes em um país emergente. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 603–617, 2016. DOI: 10.1590/2318-0331.011616018.

DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química. **Secretaria Geral de la Organización de los Estados Americanos, Monografía**, [S. l.], n. 26, 1983.

DUARTE, Marco Antonio Calazans. **Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 2011. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. DOI: 10.11606/T.18.2011.tde-05052011-085250. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-05052011-085250/>.

DUARTE, Ruth de Gouvêa. Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. São Carlos, 2009. DOI: 10.11606/D.18.2008.TDE-26022009-100015. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-26022009-100015/>. Acesso em: 17 nov. 2022.

DURÁN-ÁLVAREZ, Juan C.; PRADO, Blanca; FERROUD, Anouck; JUAYERK, Narcedalia; JIMÉNEZ-CISNEROS, Blanca. Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone, and 17 β estradiol in wastewater irrigated and rainfed agricultural soils. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 473–474, p. 189–198, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.018>.

EL-HENDAWY, Abdel Nasser A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 75, n. 2, p. 159–166, 2006. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.

EPA. Reregistration eligibility decision for triclosan: List B. EPA 739/RO/8009. . 2008.

ESCAPA, C.; COIMBRA, R. N.; PANIAGUA, S.; GARCÍA, A. I.; OTERO, M. Comparative assessment of diclofenac removal from water by different microalgae strains. **Algal Research**, [S. l.], v. 18, p. 127–134, 2016. DOI: 10.1016/j.algal.2016.06.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.008>.

Estradiol | **C18H24O2** - **PubChem**. [s.d.]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5757>. Acesso em: 17 nov. 2022.

FDA. [s.d.]. Disponível em: <https://www.fda.gov/drugs/information-drug-class/topical-antiseptic-products-hand-sanitizers-and-antibacterial-soaps>. Acesso em: 18 nov. 2022.

FERNANDES, Roseli. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. *[S. l.]*, 2005.

FERNANDEZ, Lucas Plattner; MIKOWSKI, Paula Cristina Buss; MACIOSKI, Gustavo; NAGALLI, André; FREIRE, Flavio Bentes. Study of water treatment sludge incorporation into interlocking concrete pavers. **Revista Materia**, *[S. l.]*, v. 23, n. 3, 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620180003.0490.

FIGUEIREDO, L.; ERNY, G. L.; SANTOS, L.; ALVES, Arminda. Applications of molecularly imprinted polymers to the analysis and removal of personal care products: A review. **Talanta**, *[S. l.]*, v. 146, p. 754–765, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.027. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991401530076X>.

FILIPPE, Tais Cristina. **Cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no Rio Palmital-PR**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 162, n. 1–2, p. 22–28, 2011. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868610001703>.

FOROUTAN, Rauf; MOHAMMADI, Reza; RAZEGHI, Jafar; RAMAVANDI, Bahman. Performance of algal activated carbon/Fe₃O₄ magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. **Algal Research**, *[S. l.]*, v. 40, p. 101509, 2019. DOI: 10.1016/j.algal.2019.101509. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211926419300785>.

FOUST, Alan S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição. **LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ**, *[S. l.]*, 1982.

FREITAS, Juliana Gardenalli De; FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; PIVELI, Roque Passos. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, *[S. l.]*, v. 10, n. 2, p. 137–145, 2005. DOI: 10.1590/s1413-41522005000200007.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution (1906) **Z. Phys. Chem**, *[S. l.]*, v. 57, p. 358–471, 1906.

FRÖHLICH, Andressa Cristiana; FOLETTO, Edson Luiz; DOTTO, Guilherme Luiz. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 229, p. 828–837, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.037. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619315537>.

FUKUMOTO, Amanda Alcaide Francisco. **REMOÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17 β -ESTRADIOL, 17 α - ETINILESTRADIOL E MICROCISTINAS EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO POR TRATAMENTO EM CICLO COMPLETO ASSOCIADO À ADSORÇÃO**. 2020. Universidade Estadual de Londrina, [Tese de Doutorado.], 2020.

FUKUMOTO, Amanda Alcaide Francisco; ALVES PIMENTA, José Augusto; HIROOKA, Elisa Yoko; KURODA, Emília Kiyomi. Pesticides removal from water using activated carbons and carbon nanotubes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1080/09593330.2022.2112979.

FUKUMOTO, Amanda Alcaide Francisco; KURODA, Emília Kiyomi. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 295–304, 2019. DOI: 10.1590/s1413-41522019183445. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522019000200295&tlng=pt.

GANESAN, Thipashini; MUKHTAR, Nurul Hazirah; LIM, Hong Ngee; SEE, Hong Heng. Mixed matrix membrane tip extraction coupled with UPLC–MS/MS for the monitoring of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in water samples. **Separations**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1–10, 2020. DOI: 10.3390/separations7010019.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300032. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300032&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

GOMAA, Soha. Adverse effects induced by diclofenac , ibuprofen , and paracetamol toxicity on immunological and biochemical parameters in Swiss albino mice. [S. l.], p. 1–9, 2018. DOI: 10.1186/s41936-018-0025-7.

GONG, Kedong; HU, Qian; YAO, Lu; LI, Min; SUN, Dezhi; SHAO, Qian; QIU, Bin; GUO, Zhanhu. Ultrasonic Pretreated Sludge Derived Stable Magnetic Active Carbon for Cr(VI) Removal from Wastewater. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 7283–7291, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04421. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b04421>.

GOODMAN, Michael; NAIMAN, Daniel Q.; LAKIND, Judy S.; GOODMAN, Michael; NAIMAN, Daniel Q.; SYSTEMATIC, Judy S. Lakind. Critical Reviews in Toxicology Systematic review of the literature on triclosan and health outcomes in humans. **Critical Reviews in Toxicology**, [S. l.], v. 0, n. 0, p. 1–51, 2017. DOI: 10.1080/10408444.2017.1350138. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408444.2017.1350138>.

GRABOSKI, Júlia; ALESSANDRETTI, Ingridy; RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicioli; PERONDI, Daniele; MANERA, Christian; GODINHO, Marcelo; DETTMER, Aline. Adsorção De Diclofenaco De Sódio Por Carvão Ativado Obtido a Partir De Resíduos De Couro Curtido Ao Cromo (Iii). [S. l.], n. July, 2021. DOI: 10.29327/138535.1-76.

GUERRA-RODRÍGUEZ, Sonia; RODRÍGUEZ, Encarnación; SINGH, Devendra; RODRÍGUEZ-CHUECA, Jorge. Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. **Water**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. 1828, 2018. DOI: 10.3390/w10121828. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/10/12/1828>.

GUPTA, Vinod Kumar; ALI, Imran; SALEH, Tawfik A.; SIDDIQUI, M. N.; AGARWAL, Shilpi. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 1261–1268, 2013. DOI: 10.1007/s11356-012-0950-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-012-0950-9>.

HAGESTEIJN, Kimberly F. L.; JIANG, Shanxue; LADEWIG, Bradley P. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 53, n. 16, p. 11131–11150, 2018. DOI: 10.1007/s10853-018-2409-y. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-018-2409-y>.

HANIF, Hafsa et al. Environmental risk assessment of diclofenac residues in surface waters and wastewater: a hidden global threat to aquatic ecosystem. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 192, n. 4, 2020. DOI: 10.1007/s10661-020-8151-3.

HARRIS, Robin K.; BECKER, Edwin D.; CABRAL DE MENEZES, Sonia M.; GOODFELLOW, Robin; GRANGER, Pierre. NMR nomenclature: nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. IUPAC Recommendations 2001. International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 489–505, 2002. DOI: 10.1002/mrc.1042. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mrc.1042>.

HASSANI, G.; BABAEI, A. A.; TAKDASTAN, A.; SHIRMARDI, M.; YOUSEFIAN, F.; MOHAMMADI, M. J. Occurrence and fate of 17 β -estradiol in water resources and wastewater in Ahvaz, Iran. **Global Nest Journal**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 855–866, 2016. DOI: 10.30955/gnj.002053.

HEBERER, Thomas. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, [S. l.], v. 131, n. 1–2, p. 5–17, 2002. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427402000413>.

HEO, Jiyong; FLORA, Joseph R. V.; HER, Namguk; PARK, Yong Gyun; CHO, Jaeweon; SON, Ahjeong; YOON, Yeomin. Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 90, p. 39–52, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.02.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.007>.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, [S. l.], v. 58, n. 348, p. 453–458, 2012. DOI: 10.1590/S0366-69132012000400006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000400006&lng=pt&tlng=pt.

HOSSEINI HASHEMI, Monireh Sadat; ESLAMI, Fatemeh; KARIMZADEH, Ramin. Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 233, p. 785–792, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479718311216>.

HSE. **Guidelines for the validation of analytical methods for testing agricultural chemical residues in food. Shoku-An No.0124001.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/dl/181130_21.pdf.

HUANG, Qiuxin; YU, Yiyi; TANG, Caiming; ZHANG, Kun; CUI, Jianlan; PENG, Xianzhi. Occurrence and behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 855, 2011. DOI: 10.1039/c1em10015g. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1em10015g>.

ILLI, Júlia Carolina. **Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HTDMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato.** 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química., [S. l.], 2016. Disponível em: http://www.revistaalad.com/pdfs/Guias_ALAD_11_Nov_2013.pdf^{0A}<http://dx.doi.org/10.15446/revfacmed.v66n3.60060>^{0A}<http://www.cenetec>.

INMETRO. Guidance in validation of analytical methods. **Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**, [S. l.], p. 31, 2016. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf.

JABBARI, Fatemeh; ESLAMI, Akbar; MAHMOUDIAN, Jahanbakhsh. Degradation of Diclofenac in Water Using the O₃/UV/S₂O₈ Advanced Oxidation Process. **Health Scope**, [S. l.], v. 9, n. 2, 2020. DOI: 10.5812/jhealthscope.99436. Disponível em: <https://brief.land/healthscope/articles/99436.html>.

JAFARI, Behrouz; ABBASI, Mohsen; HASHEMIFARD, Seyed Abdollatif; SILLANPÄÄ, Mika. Elaboration and characterization of novel two-layer tubular ceramic membranes by coating natural zeolite and activated carbon on mullite-alumina-zeolite support: application for oily wastewater treatment. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 848–861, 2020. DOI: 10.1080/21870764.2020.1793475. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21870764.2020.1793475>.

JIANG, Jiahui; WANG, Xiaowei; REN, Hongyu; CAO, Guangli; XIE, Guojun; XING, Defeng; LIU, Bingfeng. Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 746, p. 141378, 2020. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141378. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141378>.

JIANG, Nan; SHANG, Ran; HEIJMAN, Sebastiaan G. J.; RIETVELD, Luuk C. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. **Water Research**, [S. l.], v. 144, p. 145–161, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418305566>.

JIANG, Nan; SHANG, Ran; HEIJMAN, Sebastiaan G. J.; RIETVELD, Luuk C. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 235, p. 116152, 2020. b. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116152. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586619314662>.

JIS. JIS K 1474:2014. Test methods for activated carbon. standard by Japanese Industrial Standard / Japanese Standards Association . 2014.

JÚNIOR, VILSON GOMES DA ASSUNÇÃO. **Dissertação Vilson**. 2018. Universidade Estadual de Londrina, [S. l.], 2018.

JURKEVICZ, Sarah Sasaki. **remoção de diuron e metolacloro em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado**. 2017. Universidade Estadual de Londrina, [S. l.], 2017.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 219, p. 189–207, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479718304912>.

KASONGA, Teddy Kabeya; COETZEE, Martie A. A.; KAMIKA, Ilunga; NGOLE-JEME, Veronica M.; BENTEKE MOMBA, Maggy Ndombo. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 277, p. 111485, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111485. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479720314109>.

KHATIKARN, Jidapa; SATAPORNVANIT, Kriengkrai; PRICE, Oliver R.; VAN DEN BRINK, Paul J. Effects of triclosan on aquatic invertebrates in tropics and the influence of pH on its toxicity on microalgae. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 25, n. 14, p. 13244–13253, 2018. DOI: 10.1007/s11356-016-7302-0. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-7302-0>.

KHAYYUN, Thair Sharif; MSEER, Ayad Hameed. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. **Applied Water Science**, [S. l.], v. 9, n. 8, p. 170, 2019. DOI: 10.1007/s13201-019-1061-2. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s13201-019-1061-2>.

KHORI, Nor Khorih Eliysa Mohd; SALMIATI; HADIBARATA, Tony; YUSOP, Zulkifli. A combination of waste biomass activated carbon and nylon nanofiber for removal of triclosan from aqueous solutions. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 1036–1045, 2020. DOI: 10.47277/jett-8(3)1.

KIM, Dalho; HAN, Jungho; CHOI, Yongwook. On-line solid-phase microextraction of triclosan, bisphenol A, chlorophenols, and selected pharmaceuticals in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 405, n. 1, p. 377–387, 2013. DOI: 10.1007/s00216-012-6490-9.

KINGSBURY, R. S.; ZHU, S.; FLOTRON, S.; CORONELL, O. Microstructure Determines Water and Salt Permeation in Commercial Ion-Exchange Membranes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 10, n. 46, p. 39745–39756, 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b14494. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b14494>.

KOITI ARAKI; ULISSES CONDOMITTI EPAMINO; ALCEU TOTTI SILVEIRA JUNIOR;; SÉRGIO HIROSHI TOMA; HENRIQUE EISI TOMA. **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO, NANOCOMPÓSITO, MÉTODOS DE CAPTURA E RECUPERAÇÃO E DE PURIFICAÇÃO DE UM MATERIAL SOLUBILIZADO E/OU DISPERSO EM MEIO ORGÂNICO OU INORGÂNICO E KITS**, BR 102014015139-7, 2014.

KOOKANA, R. S.; YING, G. G.; WALLER, N. J. Triclosan: its occurrence, fate and effects in the Australian environment. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 63, n. 4, p. 598–604, 2011. DOI: 10.2166/wst.2011.205. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/63/4/598/16159/Triclosan-its-occurrence-fate-and-effects-in-the>.

KURNIAWAN, Setyo Budi; ABDULLAH, Siti Rozaimah Sheikh; IMRON, Muhammad Fauzul; SAID, Nor Sakinah Mohd; ISMAIL, Nur ‘Izzati; HASAN, Hassimi Abu; OTHMAN, Ahmad Razi; PURWANTI, Ipung Fitri. Challenges and opportunities of biocoagulant/bioflocculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 24, p. 1–33, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17249312.

KURODA, Emília Kiyomi. **Remoção de células e subprodutos de Microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. Universidade de São Paulo, , 2006.

KUSTER, M.; AZEVEDO, D. A.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; AQUINO NETO, F. R.; BARCELÓ, D. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment International**, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 997–1003, 2009. DOI: 10.1016/j.envint.2009.04.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.04.006>.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>.

LAROUS, Soumaya; MENIAI, Abdeslam-hassen. ScienceDirect Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.096. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>.

LE NOIR, Mathieu; LEPEUPLE, Anne Sophie; GUIEYSSE, Benoit; MATTIASSON, Bo. Selective removal of 17 β -estradiol at trace concentration using a molecularly imprinted polymer. **Water Research**, [S. l.], v. 41, n. 12, p. 2825–2831, 2007. DOI: 10.1016/j.watres.2007.03.023.

LEDESMA, B.; ROMÁN, S.; SABIO, E.; ÁLVAREZ-MURILLO, A. Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 104, p. 94–103, 2015. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.05.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089684461530005X>.

LEE, Heon-Jun; KIM, Ki Yong; HAMM, Se-Yeong; KIM, MoonSu; KIM, Hyun Koo; OH, Jeong-Eun. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 659, p. 168–176, 2019. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.258. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718351313>.

LEE, Jung Dae et al. Risk Assessment of Triclosan , a Cosmetic Preservative. [S. l.], v. 35, n. 2, p. 137–154, 2019. b.

LEHUTSO, Raisibe F.; DASO, Adegbenro P.; OKONKWO, Jonathan O. Occurrence and environmental levels of triclosan and triclocarban in selected wastewater treatment plants in Gauteng Province, South Africa. **Emerging Contaminants**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 107–114, 2017. DOI: 10.1016/j.emcon.2017.07.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2017.07.001>.

LEITE, Marcos Antonio Florentino de Oliveira. **Elaboração de carvão magnético para remoção de bisfenol A em águas contaminadas**. 2016. Universidade de Brasília, [S. l.], 2016. DOI: 10.26512/2016.07.D.22243. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/22243>.

LEKOTA, Malesela William; MPUPA, Anele; DIMPE, K. Mogolodi; NOMNGONGO, Philiswa N. Preparation of ferric oxide-aluminium oxide carbon nanofiber nanocomposites for ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction of 17-beta estradiol in wastewater. **Emerging Contaminants**, [S. l.], v. 6, p. 162–171, 2020. DOI: 10.1016/j.emcon.2020.04.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.04.001>.

LI, Hao; CAO, Yanbei; ZHANG, Di; PAN, Bo. pH-dependent KOW provides new insights in understanding the adsorption mechanism of ionizable organic chemicals on carbonaceous materials. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 618, p. 269–275, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.065. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.065>.

LI, Hui et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 390, p. 124513, 2020. a. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124513. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894720305040>.

LI, Jianhua; PENG, Jianbiao; ZHANG, Ya; JI, Yuefei; SHI, Huanhuan; MAO, Liang; GAO, Shixiang. Removal of triclosan via peroxidases-mediated reactions in water: Reaction kinetics, products and detoxification. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 310, p. 152–160, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.037. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.037>.

LI, Mei-Hui. Comparative toxicities of 10 widely used biocides in three freshwater invertebrate species. **Chemistry and Ecology**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 472–482, 2019. DOI: 10.1080/02757540.2019.1579311. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02757540.2019.1579311>.

LI, Shihuan; FENG, Senwei; VAN SCHEPDAEL, Ann; WANG, Xu. Hollow fiber membrane-protected amino/hydroxyl bifunctional microporous organic network fiber for solid-phase microextraction of bisphenols A, F, S, and triclosan in breast milk and infant formula. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 390, p. 133217, 2022. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.133217. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814622011797>.

LI, Yanfei; ZIMMERMAN, Andrew R.; HE, Feng; CHEN, Jianjun; HAN, Lujia; CHEN, Hao; HU, Xin; GAO, Bin. Solvent-free synthesis of magnetic biochar and activated carbon through ball-mill extrusion with Fe₃O₄ nanoparticles for enhancing adsorption of methylene blue. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 722, p. 137972, 2020. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137972. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720314856>.

LI, Zhonghao; ZHANG, Jianling; MU, Tiancheng; DU, Jimin; LIU, Zhimin; HAN, Buxing; CHEN, Jing. Preparation of polyvinylpyrrolidone-protected Prussian blue nanocomposites in microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 243, n. 1–3, p. 63–66, 2004. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.05.010.

LI, Zichao; GÓMEZ-AVILÉS, A.; SELLAOUI, Lotfi; BEDIA, Jorge; BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; BELVER, Carolina. Adsorption of ibuprofen on organo-sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 371, p. 868–875, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.138. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719309179>.

LIANG, Yi; SONG, Han; WU, Yang; GAO, Shutao; ZENG, Xiangying; YU, Zhiqiang. Occurrence and distribution of triclosan and its transformation products in Taihu Lake, China. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], p. 84787–84797, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-21568-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21568-1>.

LIAO, Zhipeng; NGUYEN, Minh Nhat; WAN, Gaojie; XIE, Jia; NI, Linhan; QI, Junwen; LI, Jiansheng; SCHÄFER, Andrea Iris. Low pressure operated ultrafiltration membrane with integration of hollow mesoporous carbon nanospheres for effective removal of micropollutants. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 397, p. 122779, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122779. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389420307688>.

LIMA, Diego Roberto Sousa. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó**. 2013. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. PROÁGUA, Pró-Reitoria de ..., [S. l.], 2013.

LIMA, Lisandra. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17β-estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular**. 2014. Universidade Estadual Paulista (Unesp), [S. l.], 2014.

LIMPO, Sistema et al. *Quim. Nova.*, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 216–219, 2010.

LINDHOLM-LEHTO, Petra C.; AHKOLA, Heidi S. J.; KNUUTINEN, Juha S.; HERVE, Sirpa H. Widespread occurrence and seasonal variation of pharmaceuticals in surface waters and municipal wastewater treatment plants in central Finland. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 23, n. 8, p. 7985–7997, 2016. DOI: 10.1007/s11356-015-5997-y.

LINDQVIST, Niina; TUHKANEN, Tuula; KRONBERG, Leif. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, [S. l.], v. 39, n. 11, p. 2219–2228, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.003.

LINDSTRÖM, Anton; BUERGE, Ignaz J.; POIGER, Thomas; BERGQVIST, Per-Anders; MÜLLER, Markus D.; BUSER, Hans-Rudolf. Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 36, n. 11, p. 2322–2329, 2002. DOI: 10.1021/es0114254. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0114254>.

LIU, Dongdong; XU, Bin; ZHU, Junhao; TANG, Shanshan; XU, Fang; LI, Song; JIA, Boyin; CHEN, Guang. Preparation of Highly Porous Graphitic Activated Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors by Hydrothermal Pretreatment-Assisted Chemical Activation. **ACS Omega**, [S. l.], v. 5, n. 19, p. 11058–11067, 2020. a. DOI: 10.1021/acsomega.0c00938.

LIU, Na; JIN, Xiaowei; FENG, Chenglian; WANG, Zijian; WU, Fengchang; JOHNSON, Andrew C.; XIAO, Hongxia; HOLLERT, Henner; GIESY, John P. Ecological risk assessment of fifty pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Chinese surface waters: A proposed multiple-level system. **Environment International**, [S. l.], v. 136, n. 8, p. 105454, 2020. b. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105454. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105454>.

LIU, Xiaohui; LIU, Ying; LU, Shaoyong; GUO, Wei; XI, Beidou. Performance and mechanism into TiO₂/Zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 350, p. 131–147, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.141. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718309550>.

LIU, Ying; LIU, Xiaohui; LU, Shaoyong; ZHAO, Bin; WANG, Zhi; XI, Beidou; GUO, Wei. Adsorption and biodegradation of sulfamethoxazole and ofloxacin on zeolite: Influence of particle diameter and redox potential. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 384, p. 123346, 2020. c. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123346. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719327597>.

LIU, Yue; ZHUGE, Yan; CHOW, Christopher W. K.; KEEGAN, Alexandra; LI, Danda; PHAM, Phuong Ngoc; HUANG, Jianyin; SIDDIQUE, Rafat. Utilization of drinking water treatment sludge in concrete paving blocks: Microstructural analysis, durability and leaching properties. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 262, n. November 2019, p. 110352, 2020. d. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110352. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110352>.

LIU, Yue; ZHUGE, Yan; CHOW, Christopher W. K.; KEEGAN, Alexandra; PHAM, Phuong Ngoc; LI, Danda; OH, Jeong A.; SIDDIQUE, Rafat. The potential use of drinking water sludge ash as supplementary cementitious material in the manufacture of concrete blocks. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 168, n. August 2020, p. 105291, 2021. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105291. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105291>.

LLADÓ, Jordi; LAO-LUQUE, Conxita; RUIZ, B.; FUENTE, E.; SOLÉ-SARDANS, Montserrat; DORADO, Antonio David. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 95, p. 51–59, 2015. DOI: 10.1016/j.psep.2015.02.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>.

LONAPPAN, Linson; BRAR, Satinder Kaur; DAS, Ratul Kumar; VERMA, Mausam; SURAMPALLI, Rao Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, [S. l.], v. 96, p. 127–138, 2016. DOI: 10.1016/j.envint.2016.09.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>.

LUO, Tao; ABDU, Said; WESSLING, Matthias. Selectivity of ion exchange membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 555, p. 429–454, 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.051. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738817335779>.

MADIKIZELA, Lawrence M.; MUTHWA, Sindisiwe F.; CHIMUKA, Luke. Determination of triclosan and ketoprofen in river water and wastewater by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. **South African Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 67, p. 143–150, 2014.

MANDAL, Sujata; CALDERON, Jose; MARPU, Sreekar B.; OMARY, Mohammad A.; SHI, Sheldon Q. Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, [S. l.], v. 243, n. August, p. 103869, 2021. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2021.103869. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103869>.

MANSOUR, Mona S. M.; ABDEL-SHAFY, Hussein I.; EL AZAB, Waleed I. M. Innovative reuse of drinking water sludge for the treatment of petroleum produced water to enhance oil recovery. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 163–169, 2020. DOI: 10.1016/j.ejpe.2020.02.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2020.02.002>.

MELO, THAIS BORINI DE. **THAIS BORINI DE MELO**. 2017. Universidade Estadual de Londrina, [Dissertação de Mestrado - Engenharia de Eficiências e Saneamento.], 2017.

MIERZWA, J. C.; AQUINO, S. F.; VERAS, L. R. V; PÁDUA, V. L. **Água: remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. , 2009.

MIKLOS, David B.; REMY, Christian; JEKEL, Martin; LINDEN, Karl G.; DREWES, Jörg E.; HÜBNER, Uwe. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [S. l.], v. 139, p. 118–131, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418302380>.

MILANOVIĆ, Maja; ĐURIĆ, Larisa; MILOŠEVIĆ, Nataša; MILIĆ, Nataša. **Comprehensive insight into triclosan—from widespread occurrence to health outcomes**. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-17273-0. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-021-17273-0>.

MOHD KHORI, Nor Khorihah Eliysa; HADIBARATA, Tony; ELSHIKH, Mohamed S.; ALGHAMDI, Abdullah Ahmed; SALMIATI; YUSOP, Zulkifli. Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: Isotherms and kinetic studies. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [S. l.], v. 65, n. 8, p. 951–959, 2018. DOI: 10.1002/jccs.201700427.

MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson F.; VON DER OHE, Peter C.; UMBUZEIRO, Gisela A. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil—the need for regulatory actions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 1850–1858, 2014. a. DOI: 10.1007/s11356-013-2063-5.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170091.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D.; JARDIM, Wilson F.; JARDIM, Isabel C. S. F.; UMBUZEIRO, Gisela A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, [S. l.], v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014. b. DOI: 10.1039/c4ay00782d.

MONTASERI, Hanieh; FORBES, Patricia B. C. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 85, p. 221–231, 2016. DOI: 10.1016/j.trac.2016.09.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.09.010>.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, [S. l.], v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.

MORIN-CRINI, Nadia et al. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 1333–1375, 2022. DOI: 10.1007/s10311-021-01379-5. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10311-021-01379-5>.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos**. [s.l.] : Editora Blucher, 2007.

MOSLEH, Mahmood Reza Rahimi and Soleiman. **Intensification of Sorption Processes**. [s.l.] : Elsevier, 2022. DOI: 10.1016/C2019-0-02808-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20190028087>.

MÜLLER, Carla Cristine; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa; CYBIS, Luiz Fernando. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 29–38, 2009. DOI: 10.1590/s1413-41522009000100004.

MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T.; UEHARA, N.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 52, n. 9, p. 3242–3249, 2007. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.073. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606010838>.

NAG, Subir Kumar; DAS SARKAR, Soma; MANNA, Sanjib Kumar. Triclosan – an antibacterial compound in water, sediment and fish of River Gomti, India. **International Journal of Environmental Health Research**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 461–470, 2018. DOI: 10.1080/09603123.2018.1487044. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09603123.2018.1487044>.

NASSER ABDELHAMID, Hani; MATHEW, Aji P. Cellulose-zeolitic imidazolate frameworks (CelloZIFs) for multifunctional environmental remediation: Adsorption and catalytic degradation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 426, p. 131733, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131733. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894721033143>.

NAYERI, Danial; MOUSAVI, Seyyed Alireza. A comprehensive review on the coagulant recovery and reuse from drinking water treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 319, n. July, p. 115649, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115649. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115649>.

NAZARI, Emad; SUJA, Fatimah. Effects of 17 β -estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: A review. **Reviews on Environmental Health**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 465–491, 2016. DOI: 10.1515/reveh-2016-0040.

NEJADSHAFIEE, Vajihe; ISLAMI, Mohammad Reza. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 101, p. 42–52, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.03.081. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493118319477>.

NEMULENZI, Olga; MHAKA, Byron; CUKROWSKA, Ewa; RAMSTRÖM, Olof; TUTU, Hlanganani; CHIMUKA, Luke. Potential of combining of liquid membranes and molecularly imprinted polymers in extraction of 17 β -estradiol from aqueous samples. **Journal of Separation Science**, [S. l.], v. 32, n. 11, p. 1941–1948, 2009. DOI: 10.1002/jssc.200800659.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [S. l.], v. 197, p. 210–227, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517321732>.

NOGUEIRA, Helton. **Compósitos de grânulos de zeólita decorados com nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro para remoção e recuperação de amônio e cátions metálicos.**, BR10201902442, 2019.

NOGUEIRA, Helton P.; TOMA, Sergio H.; SILVEIRA, Alceu T.; CARVALHO, Alexandrina A. C.; FIOROTO, Alexandre M.; ARAKI, Koiti. Efficient Cr(VI) removal from wastewater by activated carbon superparamagnetic composites. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 149, p. 104025, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X19310173>.

NOGUEIRA, Helton; TOMA, Sergio; SILVEIRA JR., Alceu; ARAKI, Koiti. Zeolite-SPION Nanocomposite for Ammonium and Heavy Metals Removal from Wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20200097. Disponível em: http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=10940&nomeArquivo=2020-0032AR_NanoBioSup.pdf.

NOLL, Kenneth E. **Adsorption technology for air and water pollution control.** [s.l.] : CRC Press, 1991.

OGUTVERICI, Abdullah; YILMAZ, Levent; YETIS, Ulku; DILEK, Filiz B. Triclosan removal by NF from a real drinking water source – Effect of natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 283, p. 330–337, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.065. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715010311>.

OKAWA, Kiyokazu; SUZUKI, Kazuyoshi; TAKESHITA, Toshihiro; NAKANO, Katsuyuki. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. **Water Research**, [S. l.], v. 41, n. 5, p. 1045–1051, 2007. DOI: 10.1016/j.watres.2006.10.032. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135406005902>.

ORHON, Kemal B.; ORHON, Aybala Koc; DILEK, Filiz B.; YETIS, Ulku. Triclosan removal from surface water by ozonation - Kinetics and by-products formation. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 204, p. 327–336, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.09.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.025>.

PANDA, Jagannath; SAHOO, Jitendra Kumar; PANDA, Prasanna Kumar; SAHU, Satya Narayan; SAMAL, Mahalaxmi; PATTANAYAK, Subrat Kumar; SAHU, Rojalin. Adsorptive behavior of zeolitic imidazolate framework-8 towards anionic dye in aqueous media: Combined experimental and molecular docking study. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 278, p. 536–545, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.033. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732218352954>.

PAROLINI, Marco; DE FELICE, Beatrice; MONDELLINI, Simona; CAPRIOLI, Manuela; POSSENTI, Cristina Daniela; RUBOLINI, Diego. Prenatal exposure to triclosan induced brain telomere shortening in a wild bird species. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 87, p. 103718, 2021. DOI: 10.1016/j.etap.2021.103718. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668921001368>.

PAUL, Tapas; KUMAR, Saurav; SHUKLA, S. P.; PAL, Prasenjit; KUMAR, Kundan; POOJARY, Nalini; BISWAL, Abhilipsa; MISHRA, Archana. A multi-biomarker approach using integrated biomarker response to assess the effect of pH on triclosan toxicity in *Pangasianodon hypophthalmus* (Sauvage, 1878). **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 260, p. 114001, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749119343404>.

PAWLOWSKI, Sylwin; CRESPO, João G.; VELIZAROV, Svetlozar. Profiled Ion Exchange Membranes: A Comprehensive Review. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 165, 2019. DOI: 10.3390/ijms20010165. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/20/1/165>.

PEREIRA, Renata de Oliveira. Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água. São Carlos, 2011. DOI: 10.11606/T.18.2011.TDE-07042011-134759. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-07042011-134759/>. Acesso em: 17 nov. 2022.

PEREIRA, Renata de Oliveira; CARMINATO, Vivian Maria; VIEIRA, Eny Maria; DANIEL, Luiz Antonio. Degradação parcial de 17 β -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 3, p. 215–222, 2013. DOI: 10.1590/S1413-41522013000300004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522013000300215&lng=pt&tlng=pt.

PERES, Mariana Rodrigues. **Remoção dos interferentes endócrinos 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Faculdade de Engenharia Civil ..., 2011.

PHUEKPHONG, Alisa Fern; IMWISSET, Kamonnart Jaa; OGAWA, Makoto. Organically Modified Bentonite as an Efficient and Reusable Adsorbent for Triclosan Removal from Water. **Langmuir**, [S. l.], v. 36, n. 31, p. 9025–9034, 2020. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00407.

PIMENTA, José A. A. **Remoção de diuron e diclofenaco em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção**. 2019. Universidade Estadual de Londrina, [S. l.], 2019.

PIMENTA, José Augusto; FRANCISCO FUKUMOTO, Amanda Alcaide; MADEIRA, Tiago Bervelieri; ALVAREZ MENDEZ, Manoel Orlando; NIXDORF, Suzana Lucy; CAVA, Carlos Eduardo; KURODA, Emília Kiyomi. Adsorbent selection for pesticides removal from drinking water. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1080/09593330.2020.1847203.

PRAVEENA, Sarva Mangala; SHAIFUDDIN, Siti Norashikin Mohamad; SUKIMAN, Syazwani; NASIR, Fauzan Adzima Mohd; HANAFI, Zanjabila; KAMARUDIN, Norizah; ISMAIL, Tengku Hanidza Tengku; ARIS, Ahmad Zaharin. Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): Occurrence and potential risk assessments. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 642, p. 230–240, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.058.

PUBCHEM. **Diclofenac**. [s.d.]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac>. Acesso em: 17 nov. 2022.

PubChem - TRC. [s.d.]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5564>. Acesso em: 18 nov. 2022.

QIAN, Yunkun; CHEN, Yanan; HU, Yue; HANIGAN, David; WESTERHOFF, Paul; AN, Dong. Formation and control of C- and N-DBPs during disinfection of filter backwash and sedimentation sludge water in drinking water treatment. **Water Research**, [S. l.], v. 194, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116964.

RAIMUNDO, C. C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. **Universidade de Campinas, Campinas Doutorado em Ciências: 172f**, [S. l.], 2011.

RAMANATHAN, T.; FISHER, F. T.; RUOFF, R. S.; BRINSON, L. C. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 17, n. 6, p. 1290–1295, 2005. DOI: 10.1021/cm048357f.

RAZMKHAH, Kasra; SERESHTI, Hassan; SOLTANI, Sara; NODEH, Hamid Rashidi. Extraction and Determination of Three Steroid Molecules in Milk Using Functionalized Magnetic Carbon Nanotube-Based Solid Phase Extraction Coupled with HPLC. **Food Analytical Methods**, [S. l.], v. 11, n. 11, p. 3179–3189, 2018. DOI: 10.1007/s12161-018-1298-7.

REBOSURA, Mario; SALEHIN, Sirajus; PIKAAR, Ilje; KULANDAIVELU, Jagadeeshkumar; JIANG, Guangming; KELLER, Jürg; SHARMA, Keshab; YUAN, Zhiguo. Effects of in-sewer dosing of iron-rich drinking water sludge on wastewater collection and treatment systems. **Water Research**, [S. l.], v. 171, n. 2020, p. 115396, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115396. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115396>.

RECHSTEINER, Daniela; WETTSTEIN, Felix E.; WARREN, Benjamin P.; VERMEIRSSSEN, Etiënne L. M.; SIMON, Eszter; SCHNEIDER, Manuel K.; HOLLENDER, Juliane; BUCHELI, Thomas D. Natural estrogens in surface waters of a catchment with intensive livestock farming in Switzerland. **Environmental Science: Processes and Impacts**, [S. l.], v. 22, n. 11, p. 2244–2255, 2020. DOI: 10.1039/d0em00317d.

REICHERT, Gabriela; MIZUKAWA, Alinne; ANTONELLI, Jhonatas; DE ALMEIDA BREHM GOULART, Franciane; FILIPPE, Tais Cristina; RODRIGUES DE AZEVEDO, Júlio César. Determination of Parabens, Triclosan, and Lipid Regulators in a Subtropical Urban River: Effects of Urban Occupation. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 231, n. 3, 2020. DOI: 10.1007/s11270-020-04508-y.

REZA, Ruhul Amin; AHMARUZZAMAN, M. A novel synthesis of Fe₂O₃ @activated carbon composite and its exploitation for the elimination of carcinogenic textile dye from an aqueous phase. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 14, p. 10575–10586, 2015. DOI: 10.1039/C4RA13601B. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA13601B>.

RICE, Eugene W.; BAIRD, Rodger B.; EATON, Andrew D.; CLESCERI, Lenore S. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. [s.l.] : American public health association Washington, DC, 2012. v. 10

RICHTER, Carlos A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. [s.l.] : Editora Blucher, 2009.

RIGOBELLO, Eliane Sloboda. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água**. 2012. Universidade de São Paulo - USP, [S. l.], 2012.
RIGOBELLO, Eliane Sloboda; DANTAS, Angela Di Bernardo; BERNARDO, Luiz Di; VIEIRA, Eny Maria. Eficiência do tratamento de água em ciclo completo na remoção do Diclofenaco Sódico. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 13881–13892, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n3-306. Disponível em: <http://www.brjd.com.br/index.php/BRJD/article/view/7874/6832>.

RIVERA-UTRILLA, José; SÁNCHEZ-POLO, Manuel; FERRO-GARCÍA, María Ángeles; PRADOS-JOYA, Gonzalo; OCAMPO-PÉREZ, Raúl. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513010436>.

ROBERTO, Diego; LIMA, Sousa; TONUCCI, Marina Caldeira. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras : ocorrência e técnicas de remoção. [S. l.], p. 1043–1054, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017165207.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon and Adsorption. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] : Elsevier, 2001. p. 22–34. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00005-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B008043152600005X>.

ROSA, Andrey Alexandro. **Pré-cloração associada à adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado**. 2008. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. DOI: 10.11606/D.18.2008.tde-11072008-154329. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-11072008-154329/>.

ROVANI, Suzimara; RODRIGUES, Amanda G.; MEDEIROS, Leonardo F.; CATALUÑA, Renato; LIMA, Éder C.; FERNANDES, Andreia N. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste - Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 2128–2137, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.03.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>.

RUSZCZYK, LIANE CARMEN. **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE TRICLOSAN EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO COMO ADSORVENTE**. 2021. UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS, [S. l.], 2021. DOI: <https://rd.uffs.edu.br/handle/prefix/4201>.

SABIO, E.; GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ, J. ...; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. ...; RAMIRO, A.; GAÑAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. **Carbon**, [S. l.], v. 42, n. 11, p. 2285–2293, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.05.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622304003239>.

SALEH, Tawfik A.; TUZEN, Mustafa; SARI, Ahmet. Magnetic activated carbon loaded with tungsten oxide nanoparticles for aluminum removal from waters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 2853–2860, 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.038.

SANDOVAL, Alline Corrêia; FERNANDES, Dione Rodrigues; SILVA, Ederson Aparecido Da; TERRA JÚNIOR, André Tomaz. O uso indiscriminado dos Anti-Inflamatórios Não Esteroidais (AINES). **Revista Científica FAEMA**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 165, 2017. DOI: 10.31072/rcf.v8i2.589.

SATHISHKUMAR, Palanivel; ANU, Ramakrishnan; MEENA, Alias; PALANISAMI, Thavamani. Science of the Total Environment Occurrence , interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 698, p. 134057, 2020. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>.

SATHISHKUMAR, Palanivel; MEENA, Ramakrishnan Anu Alias; PALANISAMI, Thavamani; ASHOKKUMAR, Veeramuthu; PALVANNAN, Thayumanavan; GU, Feng Long. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 698, p. 134057, 2020. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>.

SCARIA, Jaimy; ANUPAMA, K. V.; NIDHEESH, P. V. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 771, p. 145291, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145291. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291>.

SCHENCK, Kathleen; ROSENBLUM, Laura; WIESE, Thomas E.; WYMER, Larry; DUGAN, Nicholas; WILLIAMS, Daniel; MASH, Heath; MERRIMAN, Betty; SPETH, Thomas. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. **Journal of Water and Health**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 43–55, 2012. DOI: 10.2166/wh.2011.135. Disponível em: <https://iwaponline.com/jwh/article/10/1/43/1935/Removal-of-estrogens-and-estrogenicity-through>.

SCOTT, K. HANDBOOK OF INDUSTRIAL MEMBRANES. *In: Handbook of Industrial Membranes*. [s.l.] : Elsevier, 1995. DOI: 10.1016/B978-1-85617-233-2.50028-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781856172332X50004>.

SECKLER, Sidney. **Tratamento de Água: Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento—Um Guia Prático para Alunos e Profissionais**. [s.l.] : Elsevier Brasil, 2017.
SHACKLEFORD, B. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron. **Environmental Protection Agency. United States**, [S. l.], 2003.

SHENG, Chenguang; NNANNA, A. G. Agwu; LIU, Yanghe; VARGO, John D. Science of the Total Environment Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultra filtration membrane system. **Science of the Total Environment**, The, [S. l.], v. 550, p. 1075–1083, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.179. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>.

SHI, Jiahui; YANG, Zixuan; DAI, Hongliang; LU, Xiwu; PENG, Lihong; TAN, Xiangyi; SHI, Lijun; FAHIM, Raana. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 2017, n. 3, p. 621–635, 2018. DOI: 10.2166/wst.2018.249. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/2017/3/621/39138/Preparation-and-application-of-modified-zeolites>.

SHRESTHA, Prabin; ZHANG, Yongmei; CHEN, Wen-jen; WONG, Tit-ye. Triclosan : antimicrobial mechanisms , antibiotics interactions , clinical applications , and human health. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, [S. l.], v. 38, n. 3, p. 245–268, 2020. DOI: 10.1080/26896583.2020.1809286. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/26896583.2020.1809286>.

SILVA, Mairon Mota; OLIVEIRA, Mariana Carvalho; COUTO, Victor Ferreira; MOREIRA, Thaís Madeira; COELHO, Yolanda Naime; NUNES, Carlos Pereira. O uso crônico de anti-inflamatórios não-esteroidais e seus efeitos adversos. **Cadernos da Medicina-UNIFESO**, [S. l.], v. 2, n. 2, 2019.

SILVEIRA, Cristiane. **Desaguamento de lodo de estações de tratamento de águas por leito de drenagem / secagem com manta geotêxtil**. 2012a. Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento, [S. l.], 2012.

SILVEIRA, Cristiane. TRATAMENTO DE ÁGUAS POR LEITO DE DRENAGEM / SECAGEM COM MANTA GEOTÊXTIL. [Dissertação de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento - Universidade Estadual de Londrina.], 2012. b.

SISWOYO, Eko; QONIAH, Imroatul; LESTARI, Puji; FAJRI, Joni Aldila; SANI, Rizki Amalia; SARI, Della Gita; BOVING, Thomas. Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. **Environmental Technology and Innovation**, [S. l.], v. 14, p. 100312, 2019. DOI: 10.1016/j.eti.2019.01.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.01.006>.

SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. **Solid state chemistry: an introduction**. [s.l.] : CRC press, 2012.

SOARES, Fernanda. **caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. Universidade Federal de São Carlos - Uscar, [S. l.], 2010.

SOUZA, Brígida P. De; LIMA, Diego R. S.; AQUINO, Sérgio F. De; QUARESMA, Amanda V.; BAËTA, Bruno E. L.; LIBÂNIO, Marcelo. Oxidação de fármacos por cloro e formação de subprodutos em amostras aquosas em escala de bancada. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 23, n. 2, p. 207–216, 2018. DOI: 10.1590/s1413-41522018155335. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-

41522018000200207&lng=pt&tlng=pt.

SOUZA, BRÍGIDA PRIETO DE. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol , diclofenaco e 17β -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular.** 2014. Universidade Estadual Paulista - UNESP, [S. l.], 2014.

STANCZYK, Frank Z.; ARCHER, David F.; BHAVNANI, Bhagu R. Ethinyl estradiol and 17 β -estradiol in combined oral contraceptives : pharmacokinetics , pharmacodynamics and risk assessment ☆. **Contraception**, [S. l.], v. 87, n. 6, p. 706–727, 2013. DOI: 10.1016/j.contraception.2012.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.contraception.2012.12.011>.

SUN, Ming; DUKER, Rahmat Quaigrane; GILLISSEN, Frits; VAN DEN BRINK, Paul J.; FOCKS, Andreas; RICO, Andreu. Influence of pH on the toxicity of ionisable pharmaceuticals and personal care products to freshwater invertebrates. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 191, p. 110172, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110172. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651320300117>.

SYAFALNI, S.; ABUSTAN, Ismail; BRAHMANA, Aderiza; FARHANA ZAKARIA, Siti Nor; ABDULLAH, Rohana. Peat Water Treatment Using Combination of Cationic Surfactant Modified Zeolite, Granular Activated Carbon, and Limestone. **Modern Applied Science**, [S. l.], v. 7, n. 2, 2013. DOI: 10.5539/mas.v7n2p39. Disponível em: <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/mas/article/view/24121>.

TAMBOSI, José Luiz. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. [S. l.], 2008.

TERNES, Thomas A. OCCURRENCE OF DRUGS IN GERMAN SEWAGE TREATMENT PLANTS AND RIVERS *. [S. l.], v. 32, n. 11, 1998.

TIBURTIUS, Elaine Regina L.; SCHEFFER, Elizabeth W. O. Triclosan: Fate in the environment and perspectives in the treatment of public water supply. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 6, n. 5, p. 1144–1159, 2014. DOI: 10.5935/1984-6835.20140075.

TONUCCI, Marina Caldeira. **ADSORÇÃO SULFAMETOXAZOL NANOTUBOS DE CARBONO: ESTUDOS CINÉTICOS E SULFAMETOXAZOL NANOTUBOS DE CARBONO: ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS.** 2014. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, [S. l.], 2014.

TRIWISWARA, Mutiara; LEE, Chang Gu; MOON, Joon Kwan; PARK, Seong Jik. Adsorption of triclosan from aqueous solution onto char derived from palm kernel shell. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 177, p. 71–79, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.24872.

URBAN, Rodrigo Custodio; ISAAC, Ricardo de Lima; MORITA, Dione Mari. Uso benéfico de lodo de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto: estado da arte. **Revista DAE**, [S. l.], v. 67, n. 219, p. 128–158, 2019. DOI: 10.4322/dae.2019.050.

USEPA. **Contaminant Candidate List 5 - CCL 5 | US EPA.** [s.d.]. Disponível em: <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-5-ccl-5>. Acesso em: 20 nov. 2022.

VAN DEN BERGH, Matthias; KRAJNC, Andraž; VOORSPOELS, Stefan; TAVARES, Sergio Rodrigues; MULLENS, Steven; BEURROIES, Isabelle; MAURIN, Guillaume; MALI, Gregor; DE VOS, Dirk E. Highly Selective Removal of Perfluorinated Contaminants by Adsorption on All-Silica Zeolite Beta. **Angewandte Chemie**, [S. l.], v. 132, n. 33, p. 14190–14194, 2020. DOI: 10.1002/ange.202002953. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202002953>.

VERBINNEN, Raphael Teixeira; NUNES, Gilvanda Silva; VIEIRA, Eny Maria. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. **Química Nova**, [S. l.], v. 33, n. 9, p. 1837–1842, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422010000900003.

VERGILI, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 127, p. 177–187, 2013. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.04.036. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479713002867>.

VIOTTI, Paula Valéria; MOREIRA, Wardleison Martins; SANTOS, Onélia Aparecida Andreo Dos; BERGAMASCO, Rosângela; VIEIRA, Angélica Marquetotti Salcedo; VIEIRA, Marcelo Fernandes. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 219, p. 809–817, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.129.

VON GUNTEN, Urs. Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 52, n. 9, p. 5062–5075, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.8b00586. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.8b00586>.

WANG, Fei; SUN, Weiling; PAN, Weiyi; XU, Nan. Adsorption of sulfamethoxazole and 17 β -estradiol by carbon nanotubes/CoFe₂O₄ composites. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 274, p. 17–29, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.113. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.113>.

WANG, Jing; MAN, Haoran; SUN, Li; ZANG, Shuying. Carbon Black: A Good Adsorbent for Triclosan Removal from Water. **Water (Switzerland)**, [S. l.], v. 14, n. 4, 2022. a. DOI: 10.3390/w14040576.

WANG, Li; ZHANG, Jian; ZHAO, Ran; LI, Ye; LI, Cong; ZHANG, Chenglu. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 15, p. 5808–5814, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.099. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410004104>.

WANG, Qian; KELLY, Barry C. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 574, n. 1, p. 1439–1447, 2017. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.091. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.091>.

WANG, Qian; KELLY, Barry C. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 574, p. 1439–1447, 2017. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.091. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716317843>.

WANG, Wenfeng; NDUNGU, Anne Wairimu; WANG, Jun. Monitoring of Endocrine-Disrupting Compounds in Surface Water and Sediments of the Three Gorges Reservoir Region, China. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 71, n. 4, p. 509–517, 2016. DOI: 10.1007/s00244-016-0319-z.

WANG, Yongqiang; LIU, Ying; LU, Shaoyong; LIU, Xiaohui; MENG, Yuan; ZHANG, Guodong; ZHANG, Yaru; WANG, Weiliang; GUO, Xiaochun. Occurrence and ecological risk of pharmaceutical and personal care products in surface water of the Dongting Lake, China-during rainstorm period. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 28, p. 28796–28807, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-06047-4.

WANG, Yuewei; CUN, Deshou; ZHANG, Zihan; PU, Dongwei; LI, Xiaohui; LIANG, Wei; FANG, Tao. Occurrence and risk assessment of triclosan in freshwater lakes in the middle Yangtze River basin (Wuhan, Central China). **Water Biology and Security**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 100063, 2022. b. DOI: 10.1016/j.watbs.2022.100063. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watbs.2022.100063>.

WEBB, Simon; TERNES, Thomas; GIBERT, Michel; OLEJNICZAK, Klaus. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology Letters**, [S. l.], v. 142, n. 3, p. 157–167, 2003. DOI: 10.1016/S0378-4274(03)00071-7.

WEBER, André A.; YANG, Xiaojing; MENNILLO, Elvira; DING, Jeffrey; WATROUS, Jeramie D.; JAIN, Mohit; CHEN, Shujuan; KARIN, Michael; TUKEY, Robert H. Lactational delivery of Triclosan promotes non-alcoholic fatty liver disease in newborn mice. [S. l.], 2022. a. DOI: 10.1038/s41467-022-31947-4.

WEBER, André A.; YANG, Xiaojing; MENNILLO, Elvira; DING, Jeffrey; WATROUS, Jeramie D.; JAIN, Mohit; CHEN, Shujuan; KARIN, Michael; TUKEY, Robert H. Lactational delivery of Triclosan promotes non-alcoholic fatty liver disease in newborn mice. **Nature Communications**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 4346, 2022. b. DOI: 10.1038/s41467-022-31947-4. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-31947-4>.

WEIGEL, Stefan; KUHLMANN, Jan; HUHNERFUSS, Heinrich. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants : occurrence and distribution of clofibric acid , caffeine and DEET in the North Sea. [S. l.], v. 295, p. 131–141, 2002.

WESTERHOFF, Paul; YOON, Yeomin; SNYDER, Shane; WERT, Eric. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005. DOI: 10.1021/es0484799. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0484799>.

WU, Qihua; SHI, Honglan; ADAMS, Craig D.; TIMMONS, Terry; MA, Yinfa. Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 439, p. 18–25, 2012. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.090. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.090>.

XIANG, Shuo; HAN, Yutong; JIANG, Chao; LI, Mengyan; WEI, Lecheng; FU, Jiashen; ZHU, Liang. Composite biologically active filter (BAF) with zeolite, granular activated carbon, and suspended biological carrier for treating algae-laden raw water. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 42, p. 102188, 2021. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102188. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714421002750>.

XIN, Xiaying; HUANG, Gordon; AN, Chunjiang; FENG, Renfei. Interactive Toxicity of Triclosan and Nano-TiO₂ to Green Alga *Eremosphaera viridis* in Lake Erie: A New Perspective Based on Fourier Transform Infrared Spectromicroscopy and Synchrotron-Based X-ray Fluorescence Imaging. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 53, n. 16, p. 9884–9894, 2019. a. DOI: 10.1021/acs.est.9b03117. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b03117>.

XIN, Xiaying; HUANG, Gordon; AN, Chunjiang; RAINA-FULTON, Renata; WEGER, Harold. Insights into Long-Term Toxicity of Triclosan to Freshwater Green Algae in Lake Erie. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 53, n. 4, p. 2189–2198, 2019. b. DOI: 10.1021/acs.est.9b00259. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b00259>.

XU, Meijia; HUANG, Huiting; LI, Na; LI, Fang; WANG, Donghong; LUO, Qian. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China. **Ecotoxicology and environmental safety**, [S. l.], v. 175, p. 289–298, 2019.

YAKUPOVA, Z. R.; LEBEDINETS, S. A.; VAKH, K. S.; GARMONOV, S. Yu; BULATOV, A. V. Microextraction of 17- β -Estradiol from Medicinal Preparations for the Subsequent Determination by HPLC-UV. **Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 77, n. 3, p. 342–346, 2022. DOI: 10.1134/S1061934822010154.

YANG, Ralph T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2003.

YEGANE BADI, Mojtaba; AZARI, Ali; PASALARI, Hasan; ESRAFILI, Ali; FARZADKIA, Mahdi. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 261, p. 146–154, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732217362621>.

YOON, Yeomin; WESTERHOFF, Paul; YOON, Jaekyung; SNYDER, Shane A. Removal of 17 β Estradiol and Fluoranthene by Nanofiltration and Ultrafiltration. **Journal of Environmental Engineering**, [S. l.], v. 130, n. 12, p. 1460–1467, 2004. DOI: 10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:12(1460).

ZHANG, Dongqing; HE, Qiaochong; WANG, Mo; ZHANG, Weilan; LIANG, Yanna. Sorption of perfluoroalkylated substances (PFASs) onto granular activated carbon and biochar. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 42, n. 12, p. 1798–1809, 2021. DOI: 10.1080/09593330.2019.1680744. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1680744>.

ZHANG, Hongna; SHAO, Xiaojian; ZHAO, Hongzhi; LI, Xiaona; WEI, Juntong; YANG, Chunxue; CAI, Zongwei. Integration of Metabolomics and Lipidomics Reveals Metabolic Mechanisms of Triclosan-Induced Toxicity in Human Hepatocytes. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 5406–5415, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.8b07281. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.8b07281>.

ZHANG, Jianan et al. Microbial enzymes induce colitis by reactivating triclosan in the mouse gastrointestinal tract. **Nature Communications**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 136, 2022. a. DOI: 10.1038/s41467-021-27762-y. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-27762-y>.

ZHANG, Jiming; WANG, Zheng; DAI, Yiming; ZHANG, Lei; GUO, Jianqiu; LV, Shenliang; ZHOU, Zhijun. Multiple mediation effects on association between prenatal triclosan exposure and birth outcomes. **Environmental Research**, [S. l.], v. 215, n. P1, p. 114226, 2022. b. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114226. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114226>.

ZHANG, Jinju; NHAT, Minh; LI, Yanxiang; YANG, Chuanfang; IRIS, Andrea. Steroid hormone micropollutant removal from water with activated carbon fiber-ultra filtration composite membranes. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 391, n. September 2019, p. 122020, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122020>.

ZHANG, Yanping; ZHOU, John L. Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. **Water Research**, [S. l.], v. 39, n. 16, p. 3991–4003, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2005.07.019.

ZHANG, Yong; YU, Feng; CHENG, Wenping; WANG, Jiancheng; MA, Juanjuan. Adsorption Equilibrium and Kinetics of the Removal of Ammoniacal Nitrogen by Zeolite X/Activated Carbon Composite Synthesized from Elutrilite. **Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 2017, p. 1–9, 2017. DOI: 10.1155/2017/1936829. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/1936829/>.

ZHAO, Fu Yan; LI, Ya Ling; LI, Lu Hai. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles. **Applied Mechanics and Materials**, [S. l.], v. 618, p. 24–27, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.618.24.

ZHENG, Cao; ZHAO, Jing; BAO, Peng; GAO, Jin; HE, Jin. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of triclosa. **Journal of Chromatography A**, [S. l.], v. 1218, n. 25, p. 3830–3836, 2011. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.04.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.050>.

ZHOU, Lincheng; JI, Liqin; MA, Peng Cheng; SHAO, Yanming; ZHANG, He; GAO, Weijie; LI, Yanfeng. Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II). **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 265, p. 104–114, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.058. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.058>.