



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RAFAEL HENRIQUE GARCEZ NICOLAU

**REMOÇÃO DE DIURON, DICLOFENACO E  
MICROCISTINA-LR POR BIOFILTRAÇÃO APLICADA AO  
PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS**

---

Londrina  
2021

RAFAEL HENRIQUE GARCEZ NICOLAU

**REMOÇÃO DE DIURON, DICLOFENACO E  
MICROCISTINA-LR POR BIOFILTRAÇÃO APLICADA AO  
PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina  
2021

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

Nicolau, Rafael Henrique Garcez.

Remoção de diuron, diclofenaco e microcistina-LR por biofiltração aplicada ao tratamento de águas / Rafael Henrique Garcez Nicolau. - Londrina, 2021.  
141 f.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Biofiltração - Tese. 2. Ativação biológica específica - Tese. 3. Pseudomonas putida - 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

RAFAEL HENRIQUE GARCEZ NICOLAU

**REMOÇÃO DE DIURON, DICLOFENACO E  
MICROCISTINA-LR POR BIOFILTRAÇÃO APLICADA AO  
PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profa. Dra. Joseane Débora Peruço Theodoro  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
UTFPR – Campus Londrina

---

Dra Cássia Reika Takabayashi Yamashita  
Universidade Federal do Paraná  
UFPR – Campus Jandaia do Sul

Londrina, 24 de abril de 2021.

*Aos meus pais, Elisangela e José  
Meu irmão, João Lucas  
Minha avó, Sebastiana.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à toda minha família, ao meu irmão João Lucas, à minha avó Sebastiana, e em especial aos meus pais Elisângela e José, pelo exemplo de honestidade e humildade, pelo apoio e incentivo, sem os quais não eu não chegaria até aqui.

À minha orientadora, Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda, pela orientação, amizade e por compartilhar de seus conhecimentos.

Às amigas que me acompanharam durante essa caminhada, pelas palavras de incentivo, companheirismo, memes e risadas, em especial ao André, José Wilson, João Vinícius, José Augusto, Bruna e Hugo. Obrigado por serem a família que escolhi.

Aos meus queridos professores da graduação, agora colegas de profissão e amigos pessoais, Profa. Dra. Leila Silva, Profa. Me. Isabela Rigolin e Prof. Me. Elson Felici, por sempre terem me incentivado à pesquisa e crescimento profissional e pessoal, vocês são grandes exemplos que levarei sempre com muito carinho.

À minha dupla de pesquisa e “desesperos”, Emily Giany, por todo companheirismo, amizade, paciência, ajuda e ensinamentos, e por ser um exemplo de resiliência. Sem você, provavelmente teria sido muito mais difícil finalizar mais esta etapa. Muito obrigado.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos - LabTAR: Isabela Sicchieri, Maurício Bortoloti, José Augusto, Emily Giany, Renan Galvão, Amanda Alcaide, Thainara Quadros, Adriana Zemiani, Priscila Borth, Jéssica Klarosk, Marcos Rodrigues, Fernanda Avila e alunos de Iniciação Científica pela ajuda e companheirismo, e todos os bons momentos dentro e fora do laboratório, tudo foi muito mais leve e divertido com vocês.

Ao Prof. Dr. Moacir Rossi Forim do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, por conceder as cepas de bactérias utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Enviromental Science, Faculty of Pharmacy*, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão, por conceder a cepa de TAC-95 utilizada neste trabalho.

Às professoras Joseane e Cássia pelas valiosas contribuições na banca de qualificação.

Aos senhores José Augusto, Gil Gamero e Fernando, da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, pela colaboração e realização das coletas de água utilizada neste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, e às políticas públicas de educação que possibilitaram a minha chegada até aqui.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização do meu mestrado e finalização de mais este marco na minha vida, muito obrigado.

*“Um homem jamais banha-se duas vezes no mesmo  
rio, pois o homem nunca é o mesmo, e tampouco  
é o mesmo rio.”  
Heráclito de Efeso*

NICOLAU, Rafael Henrique Garcez. **Remoção de diuron, diclofenaco e microcistina-LR por biofiltração aplicada ao pré-tratamento de águas.** 2021. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## RESUMO

O aumento das cargas poluidoras e contaminação do meio ambiente tem levado aos corpos hídricos, muitas vezes utilizados para abastecimento público, uma série de compostos persistentes ao tratamento com técnicas convencionais, fazendo-se necessária a investigação de técnicas complementares que sejam eficientes na remoção de contaminantes emergentes. A biofiltração se mostra uma técnica promissora, pois utiliza a associação da ação microbiológica na biodegradação de contaminantes com a filtração em meio granular, sem a introdução de agentes químicos ao processo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da biofiltração, em escala de bancada, na remoção de Diuron – DIU, Diclofenaco – DCF e Microcistina-LR – MC-LR, como pré-tratamento de águas para abastecimento. O método quantitativo para análise dos compostos de interesse foi implementado e validado por cromatografia líquida de ultra eficiência com detector por arranjo de diodos – UPLC-PDA, obtendo-se linearidade, precisão, exatidão, especificidade/seletividade e efeito matriz adequados para o método. Para o experimento de biodegradação, as bactérias selecionadas apresentaram eficiência de degradação dos contaminantes variando de 0,0 a 12,8% para DIU; 4,4 a 48,7% para DCF e 0,0 a 12,2% para MC-LR, sendo a bactéria *Pseudomonas putida* – 1A selecionada para ser empregada nos experimentos de biofiltração. Foram avaliados nos experimentos de biofiltração a ativação específica com a bactéria 1A para os meios filtrantes areia de filtro rápido – AFR; areia de filtro lento – AFL e carvão ativado granular – CAG (Experimento C1); e ativação específica com a bactéria 1A associada à ativação natural, para o meio filtrante AFL (Experimento C2). Dentre os materiais granulares e as ativações avaliados, houve indicativos de que a ativação associada melhorou ligeiramente o desempenho no meio granulares de AFL, e o filtro com CAG (Experimento C1) apresentou maior desempenho em relação à remoção dos contaminantes, com valores medianos de remoção de 99,7% para DIU, 79,3% para DCF e 99,5% para MC-LR, o que comprova a vantagem da associação da atividade microbiológica e dos processos adsorptivos inerentes ao CAG, na remoção de contaminantes. Para todas as condições estudadas, pode-se verificar que o contaminante MC-LR foi o mais facilmente removido, com remoções superiores a 99% em todos os experimentos, e o contaminante DCF apresentou-se, dentre todos, o mais persistente. Na investigação da formação de biofilme na superfície dos materiais granulares AFR e AFL, pode-se concluir que a espectroscopia de infravermelho FTIR/ATR mostrou ser uma técnica de aplicação potencial para este fim, por possibilitar a indicação da presença de microrganismos nos meios granulares de forma rápida e simples.

**Palavras-chave:** *pseudomonas putida* – 1A; contaminantes emergentes; agrotóxicos; fármacos; biodegradação.

NICOLAU, Rafael Henrique Garcez. **Removal of diuron, diclofenac and microcystin-LR by biofiltration applied to water pretreatment.** 2021. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## ABSTRACT

The increase in polluting loads and contamination of the environment has led to water bodies, often used for public supply, a series of compounds persistent to conventional treatment techniques, becoming necessary the investigation of complementary techniques that are efficient in removing emerging contaminants. Biofiltration is a promising technique, as it uses the association of microbiological activity for biodegradation of contaminants with filtration in granular media, without the introduction of chemical agents to the process. The objective of this study was to evaluate the efficiency of biofiltration, on a bench scale, in the removal of Diuron – DIU, Diclofenac – DCF, and Microcystin-LR – MC-LR, as a pretreatment of drinking water. The quantitative method for the analysis of the compounds studied was implemented by Liquid Chromatography with Photodiode Array Detector – UPLC-PDA, obtaining suitable linearity, precision, accuracy, specificity/selectivity, and matrix effect for the method. For the biodegradation experiment, the selected bacteria showed degradation efficiency of the contaminants ranging from 0.0 to 12.8% for DIU; 4.4 to 48.7% for DCF, and 0.0 to 12.2% for MC-LR, with the bacteria *Pseudomonas putida* – 1A being selected for the biofiltration experiments. In the biofiltration experiment, specific activation with bacteria 1A was evaluated for fast-sand filter – AFR, slow-sand filter – AFL, and granular activated carbon – CAG (Experiment C1); and specific activation with bacteria 1A associated with natural activation, for AFL filter (Experiment C2). Among the granular materials and the activations evaluated, there were indications that the associated activation slightly improved the performance in the granular medium of AFL and the filter with CAG (Experiment C1) presented greater performance in relation to the removal of contaminants, with medians of removal values of 99.7% for DIU, 79.3% for DCF and 99.5% for MC-LR, which proves the advantage of the association of microbiological activity and adsorptive processes inherent to CAG in the removal of contaminants. For all conditions studied, it can be seen that the contaminant MC-LR was the most easily removed, with removals greater than 99% in all experiments, and the contaminant DCF was, among all, the most persistent. In investigating the biofilm formation on the granular materials surfaces, it can be concluded that FTIR/ATR infrared spectroscopy has proved to be a potential technique for this purpose, as it allows the indication of the presence of microorganisms in granular media with simple and quick analyses.

**Key words:** *pseudomonas putida* – 1A; emerging contaminants; pesticides; pharmaceuticals; biodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Fases e atividades do método Systematic Search Flow - SSF .....	25
<b>Figura 2 -</b>	Distribuição dos artigos da busca sistemática por ano .....	27
<b>Figura 3 -</b>	Principais vias de contaminantes ao meio ambiente .....	29
<b>Figura 4 -</b>	Fórmula estrutural química do herbicida Diuron .....	32
<b>Figura 5 -</b>	Fórmula estrutural química do DCF .....	35
<b>Figura 6 -</b>	Estrutura química da Microcistina-LR.....	38
<b>Figura 7 -</b>	Estrutura de poros do carvão ativado .....	45
<b>Figura 8 -</b>	Delineamento Experimental .....	48
<b>Figura 9 -</b>	Delineamento experimental da Fase A .....	49
<b>Figura 10 -</b>	Representação das etapas envolvidas na SPE .....	52
<b>Figura 11 -</b>	Experimento B - biodegradação .....	60
<b>Figura 12 -</b>	Delineamento dos Experimentos C1 e C2.....	61
<b>Figura 13 -</b>	Esquema do filtro de laboratório - FL.....	64
<b>Figura 14 -</b>	Curva granulométrica da Areia de Filtro Lento – AFL .....	65
<b>Figura 15 -</b>	Curva granulométrica da Areia de Filtro Rápido – AFR.....	66
<b>Figura 16 -</b>	Recuperação dos contaminantes Diuron - DIU e Diclofenaco - DCF com diferentes solventes e proporções na solução de ressuspensão .....	71
<b>Figura 17 -</b>	Linearidade da curva analítica de DIU.....	73
<b>Figura 18 -</b>	Linearidade da curva analítica de DCF.....	73
<b>Figura 19 -</b>	Recuperação de Diuron - DIU e Diclofenaco – DCF nas concentrações 0,5; 1,0 e 5,0 ppb com uso dos contaminantes na forma de Padrão Analítico- PA ....	77
<b>Figura 20 -</b>	Recuperação de Diuron - DIU e Diclofenaco - DCF nas concentrações 0,5; 1,0 e 5,0 ppb com uso dos contaminantes na forma de Produto Comercial – PC .....	77
<b>Figura 21 -</b>	Curvas analíticas de DIU e DCF em diferentes matrizes .....	79
<b>Figura 22 -</b>	Cromatograma típico de DIU para curva analítica e água bruta .....	80
<b>Figura 23 -</b>	Cromatograma típico de DCF para curva analítica e água bruta .....	81
<b>Figura 24 -</b>	Biodegradação dos contaminantes DIU, DCF e MCs.....	82
<b>Figura 25 -</b>	Valores de DIU no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1 .....	85
<b>Figura 26 -</b>	Valores de DCF no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1 .....	87

<b>Figura 27 -</b>	Valores de MC-LR no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1 .....	89
<b>Figura 28 -</b>	Valores de turbidez no efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1.....	90
<b>Figura 29 -</b>	Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1.....	92
<b>Figura 30 -</b>	Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1 .....	93
<b>Figura 31 -</b>	Valores de cor aparente no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1 .....	94
<b>Figura 32 -</b>	Valores de cor verdadeira no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1.....	94
<b>Figura 33 -</b>	Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C1 .....	96
<b>Figura 34 -</b>	Valores de condutividade elétrica no efluente dos filtros / Experimento C1 .....	97
<b>Figura 35 -</b>	Valores de Abs254 no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1.....	98
<b>Figura 36 -</b>	Valores de perda de carga nos filtros e indicação de lavagem em função do tempo de operação / Experimento C1.....	99
<b>Figura 37 -</b>	Valores de DIU no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	101
<b>Figura 38 -</b>	Valores de DCF no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	103
<b>Figura 39 -</b>	Valores de MC-LR no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	104
<b>Figura 40 -</b>	Valores de turbidez no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	105
<b>Figura 41 -</b>	Valores de pH no afluente e efluente do filtro / Experimento C2.....	106
<b>Figura 42 -</b>	Valores de alcalinidade no afluente e efluente do filtro / C2.....	107
<b>Figura 43 -</b>	Valores de cor aparente no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	108
<b>Figura 44 -</b>	Valores de cor verdadeira no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2 .....	108
<b>Figura 45 -</b>	Valores de OD no efluente do filtro / Experimento C2 .....	109
<b>Figura 46 -</b>	Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	110
<b>Figura 47 -</b>	Valores de Abs254 no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	111

<b>Figura 48 -</b>	Valores de perda de carga no filtro e indicação de lavagem em função do tempo de operação / Experimento C2.....	112
<b>Figura 49 -</b>	Espectros de FTIR/ATR para os meios granulares AFR e AFL com ativação biológica específica e ativação biológica associada.....	113

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Classificação toxicológica dos agrotóxicos conforme efeitos à saúde humana ...	31
<b>Tabela 2 -</b>	Classificação dos valores de força de sorção na matéria orgânica.....	33
<b>Tabela 3 -</b>	Características e propriedades físico-químicas do DIU.....	33
<b>Tabela 4 -</b>	Características e propriedades físico-químicas do DCF.....	36
<b>Tabela 5 -</b>	Eficiência de diferentes técnicas de tratamento para a remoção dos contaminantes de interesse.....	40
<b>Tabela 6 -</b>	Gradiente de fase móvel para análise dos contaminantes.....	50
<b>Tabela 7 -</b>	Parâmetros cromatográficos empregados para DIU e DCF no UPLC–PDA.....	50
<b>Tabela 8 -</b>	Bactérias utilizadas no experimento de biodegradação .....	58
<b>Tabela 9 -</b>	Caracterização físico-química dos afluentes e efluentes e frequência de monitoramento dos filtros.....	63
<b>Tabela 10 -</b>	Composição granulométrica proposta para Areia de Filtro Lento - AFL .....	65
<b>Tabela 11 -</b>	Características granulométricas da Areia de Filtro Lento - AFL .....	66
<b>Tabela 12 -</b>	Características granulométricas da Areia de Filtro Rápido – AFR.....	66
<b>Tabela 13 -</b>	Área de superfície específica (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho dos poros do CAG.....	67
<b>Tabela 14 -</b>	Concentrações residuais limites estabelecidos segundo o critério de maturação e legislação vigente.....	68
<b>Tabela 15 -</b>	Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise para DIU e DCF .....	74
<b>Tabela 16 -</b>	Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise para DIU e DCF.....	74
<b>Tabela 17 -</b>	Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e inter-corrídas).....	75
<b>Tabela 18 -</b>	Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DIU e DCF em diferentes matrizes.....	78
<b>Tabela 19 -</b>	Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas / diluídas / Experimento C1.....	83
<b>Tabela 20 -</b>	Concentração de DIU no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1.....	84
<b>Tabela 21 -</b>	Concentração de DCF no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1.....	86

<b>Tabela 22 -</b>	Concentração de MC-LR no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1 .....	88
<b>Tabela 23 -</b>	Valores de turbidez no afluente e efluente e percentual de remoção / Experimento C1.....	90
<b>Tabela 24 -</b>	Valores de temperatura no efluente dos filtros / Experimento C1 .....	91
<b>Tabela 25 -</b>	Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1 .....	91
<b>Tabela 26 -</b>	Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1 .....	92
<b>Tabela 27 -</b>	Valores de cor aparente e cor verdadeira no afluente e efluente e % de remoção / Experimento C1 .....	94
<b>Tabela 28 -</b>	Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C1 .....	95
<b>Tabela 29 -</b>	Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1.....	97
<b>Tabela 30 -</b>	Valores de Abs254 no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1 .....	97
<b>Tabela 31 -</b>	Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas / diluídas / Experimento C2.....	100
<b>Tabela 32 -</b>	Concentração de DIU no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2.....	101
<b>Tabela 33 -</b>	Concentração de DCF no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2.....	102
<b>Tabela 34 -</b>	Concentração de MC-LR no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2 .....	103
<b>Tabela 35 -</b>	Valores de turbidez no afluente e efluente e percentual de remoção / Experimento C2.....	105
<b>Tabela 36 -</b>	Valores de temperatura no efluente dos filtros / Experimento C2 .....	106
<b>Tabela 37 -</b>	Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	106
<b>Tabela 38 -</b>	Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	107
<b>Tabela 39 -</b>	Valores de cor aparente e cor verdadeira no afluente e efluente e % de remoção / Experimento C2.....	108
<b>Tabela 40 -</b>	Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C2 .....	109
<b>Tabela 41 -</b>	Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	110
<b>Tabela 42 -</b>	Valores de Abs254 no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2.....	111
<b>Tabela 43 -</b>	Resumo das concentrações de DIU, DCF e MC-LR no afluente, residual efluente e porcentagens de remoções / Experimento C1 .....	116

<b>Tabela 44 -</b>	Resumo das concentrações de DIU, DCF e MC-LR no afluente, residual efluente e porcentagens de remoções / Experimento C2 .....	116
--------------------	---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Inclinação da curva
AB	Água Bruta
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ab <sub>254</sub>	Absorbância específica no comprimento de onda 254nm
ACN	Acetonitrila
AE	Água de Estudo
AFL	Areia de Filtro Lento;
AFR	Areia de Filtro Rápido;
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AT	Água tratada
AU	Água ultrapura
b	Coefficiente linear
B9	<i>Sphingosinicella microcystinivorans</i>
BET	Área de Superfície Específica
C	Concentração do analito expressa em fração decimal
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado pulverizado
CE <sub>50</sub>	Concentração efetiva mediana
CL <sub>50</sub>	Concentração letal mediana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CMD	Concentração média determinada
C $\bar{x}$	Concentração média experimental;
D <sub>10</sub>	Tamanho Efetivo dos Grãos
DCF	Diclofenaco
DIU	Diuron
DL <sub>50</sub>	Dose letal mediana
DO <sub>600nm</sub>	Densidade óptica em 600 nm
DP	Desvio Padrão
DP <sub>a</sub>	desvio padrão do intercepto com eixo y;
DPR	Desvio Padrão Relativo
EM	Efeito Matriz
ETA	Estação de Tratamento de Água

ETE	Estação de tratamento de efluentes
FC	Fator de Concentração
FL	Filtro de Laboratório
FTIR/ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada
HSDB	<i>US Department of health and human services</i>
IAM	Índice de Azul de Metileno
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Inclinação média das curvas;
IC <sub>cm</sub>	Inclinação média das curvas com matrizes diversas
IC <sub>cs</sub>	Inclinação média da curva com solvente
IF	Índice de fenol
IMS	<i>Intercontinental Marketing Service;</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
LabTAR	Laboratório de tratamento de águas e resíduos
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LC	<i>Liquid chromatography</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MCs	Microcistinas
MC-LR	Microcistina-LR (leucina-arginina)
MeOH	Metanol
MS/MS	Espectrômetro de Massas
MS	Ministério da Saúde;
NI	Número de iodo
OD	oxigênio dissolvido
PA	Padrão Analítico
PC	Produto Comercial
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto

POA	Processos Oxidativos Avançados
PVDF	Fluoreto de Poliuretano
r	Coefficiente de Correlação
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação
REC	Porcentagem de recuperação;
RPM	Rotação por minuto
RV	Rotavapor
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SQ <sub>res</sub>	Soma dos quadrados dos resíduos
SQ <sub>tot</sub>	Soma total dos quadrados
SSF	Systematic Search Flow
TAC95	<i>Microcystis sp.</i>
uT	Unidade de turbidez
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UPLC	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography</i>
UPLC-PDA	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detector</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
VMP	Valor máximo permitido
x	Concentração do Analito
y	Área do pico cromatográfico
1A	<i>Pseudomonas putida;</i>
1B	<i>Empedobacter brevis</i>
2D	<i>Enterobacter cloacae</i>
2G	<i>Burkholderia gladioli</i>
21.5DNX	<i>Pseudomonas sp.</i>
5F	<i>Serratia marcescens</i>
7.5N3	<i>Sphingobacterium multivorum</i>
91.2N2	<i>Stenotrophomonas maltophila</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	24
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	25
3.1	BUSCA EXPLORATÓRIA E DE FORMA SISTEMÁTICA DE LITERATURA.....	25
3.1.1	Revisão Bibliográfica de Forma Sistemática.....	26
3.2	CONTAMINANTES EMERGENTES .....	28
3.2.1	Agrotóxicos.....	30
3.2.1.1	Diuron.....	31
3.2.2	Fármacos.....	33
3.2.2.1	Diclofenaco.....	34
3.2.3	Toxinas Naturais e Cianotoxinas .....	36
3.2.3.1	Microcistinas.....	37
3.3	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO .....	39
3.3.1	Filtração Lenta e Processos Alternativos de Biofiltração.....	41
3.3.1.1	Biodegradação .....	43
3.3.1.2	Adsorção em carvão ativado.....	44
3.4	ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS AOS CONTAMINANTES.....	46
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	48
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	48
4.2	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES DE INTERESSE .....	49
4.2.1	Experimento A1 – Implementação do Método Cromatográfico Quantitativo Para Análise de DIU e DCF.....	49
4.2.2	Experimento A2 – Determinação das Condições de Preparo de Amostras....	51
4.2.3	Experimento A3 – Validação do Método Quantitativo Para Análise de DIU e DCF.....	52
4.2.3.1	Linearidade .....	53

4.2.3.2	Limites de detecção – LD e quantificação – LQ .....	54
4.2.3.3	Precisão e exatidão .....	55
4.2.3.4	Efeito matriz – EM .....	56
4.2.3.5	Especificidade/seletividade.....	57
4.2.4	Método Cromatográfico Quantitativo de Análise de MC-LR .....	57
4.3	FASE B – BIODEGRADAÇÃO .....	58
4.3.1	Cepas Bacterianas e Condições de Cultivo .....	58
4.3.2	Condições de Cultivo de <i>Microcystis</i> SP. TAC95 e Preparo de Extrato Com Microcistina LR – MC-LR .....	58
4.3.3	Condições Experimentais de Biodegradação.....	59
4.4	FASE C – EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA APLICADO AO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS .....	60
4.4.1	Águas de Estudo – AES e Ativação Biológica.....	61
4.4.2	Experimentos de Biofiltração Aplicados ao Pré-Tratamento de Águas .....	62
4.4.3	Caracterização Físico-Química dos Afluentes e Efluentes ao Sistema de Biofiltração .....	63
4.4.4	Sistema de Biofiltração.....	64
4.4.4.1	Materiais granulares.....	64
4.4.4.1.1	<i>Areia de filtro lento – AFL</i> .....	65
4.4.4.1.2	<i>Areia de filtro rápido – AFR</i> .....	66
4.4.4.1.3	<i>Carvão ativado granular – CAG</i> .....	67
4.4.4.2	Condições e parâmetros operacionais.....	67
4.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA – FTIR/ATR.....	69
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>70</b>
5.1	FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES DE INTERESSE .....	70
5.1.1	Experimento A1 – Implementação do Método Cromatográfico Quantitativo Para Análise de DIU e DFC.....	70
5.1.2	Experimento A2 – Determinação das Condições de Preparo de Amostras....	70
5.1.3	Experimento A3 – Validação do Método Quantitativo Para Análise de DIU e DCF .....	72
5.1.3.1	Linearidade .....	72

5.1.3.2	Limites de detecção – LD e de quantificação – LQ.....	73
5.1.3.3	Precisão e exatidão .....	75
5.1.3.4	Efeito matriz – EM .....	78
5.1.3.5	Especificidade/ seletividade.....	80
5.2	FASE B – BIODEGRADAÇÃO.....	81
5.3	FASE C – EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA APLICADO AO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS .....	83
5.3.1	Experimento C1 – Biofiltração Com Ativação Biológica Específica Com Bactéria Pseudomonas Putida – 1A.....	83
5.3.1.1	Caracterização físico-química das águas brutas – ABS .....	83
5.3.1.2	Remoção dos contaminantes de interesse.....	83
5.3.1.3	Monitoramento dos parâmetros complementares.....	89
5.3.2	Experimento C2 – Biofiltração Com Ativação Biológica Específica Associada à Ativação Natural.....	100
5.3.2.1	Caracterização físico-química das águas brutas – ABS .....	100
5.3.2.2	Remoção dos contaminantes de interesse.....	100
5.3.2.3	Monitoramento dos parâmetros complementares.....	105
5.4	Espectroscopia de Infravermelho Com Transformada de Fourier Por Refletância Total Atenuada – FTIR/ATR.....	112
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>120</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>139</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os avanços tecnológicos associados ao crescimento industrial e do agronegócio nas últimas décadas trouxeram ao mercado uma variada gama de produtos e agentes químicos, utilizados em diversos segmentos da sociedade a fim de melhorar a qualidade de vida do homem. Como consequência, o aumento das cargas poluidoras, associado ao acelerado crescimento populacional, tem contribuído para a contaminação dos meios naturais, dentre os quais destaca-se os mananciais superficiais e subterrâneos que podem ser usados como fontes para abastecimento populacional.

A água é um recurso fundamental à vida e ao desenvolvimento da sociedade. O comprometimento da qualidade da água por determinados compostos e princípios ativos, como fármacos, agrotóxicos e toxinas naturais vem ganhando destaque em estudos recentes, uma vez que esses contaminantes considerados emergentes no tratamento de água, tais como o Diuron, Diclofenaco e Microcistinas, apesar de apresentarem-se em pequenas concentrações, possuem elevada estabilidade na água, podendo ser acumulados a logo prazo e apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (WHO, 2003; PÁDUA, 2009; TIWIRI, 2017; USEPA 2003).

Desde a última década, o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking de consumo de agrotóxicos no mundo, sendo o Paraná o terceiro maior estado consumidor, como um dos maiores produtores de grãos e outras culturas que empregam agrotóxicos em grande escala para o aumento da produção, como o Diuron – DIU [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea], um dos 10 princípios ativos mais vendidos no Brasil desde 2014 (IBAMA, 2017; PARANÁ, 2018).

A aplicação de defensivos agrícolas muitas vezes realizada sem acompanhamento profissional especializado, de forma inadequada ou excessiva, em áreas próximas à captação de água para abastecimento, pode levar ao carreamento dos mesmos aos corpos hídricos, o que associado às propriedades dos agrotóxicos, geram efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde. A exposição ao DIU pode levar à manifestação de problemas no sistema nervoso central e reprodutivo, desregulação endócrina e aumento do risco de desenvolvimento de cânceres (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009; TODESCHINI, 2013).

Quanto aos fármacos, após a sua administração em seres humanos e animais, parte significativa desses compostos são excretados e conseqüentemente, destinados ao esgoto doméstico, ou diretamente lançados no meio ambiente. Além disso, diversos estudos confirmam que os fármacos são persistentes no ambiente e não são completamente removidos dos efluentes nas Estações de Tratamentos de Esgoto – ETEs, tendo como destino os corpos

hídricos receptores (LIMA *et al.*, 2014; TIWARI *et al.*, 2017; BOTERO-COY, 2018; JARIA *et al.*, 2019; KANAKARUJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

Dentre os fármacos comumente encontrados em corpos hídricos, observa-se mais expressivamente os anti-inflamatórios não esteroides, visto o uso extensivo no Brasil, entre eles o Diclofenaco – DCF (SOUZA *et al.*, 2018). O DCF [Ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] benzeno acético] exerce atividade anti-inflamatória, analgésica e antipirética, e entre seus efeitos nocivos à saúde estão as reações dermatológicas, irritações gastrointestinais, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, inibição da coagulação plaquetária, asma, entre outros (INMETRO, 2013).

Em relação às toxinas naturais, destacam-se as microcistinas – MCs, devido à frequência em que são detectadas em mananciais destinados ao abastecimento público, estando relacionadas a diversos casos de intoxicação humana e animal (CHARMICHAEL, 1994; AZEVEDO *et al.*, 2002; DE LA CRUZ *et al.*, 2011). As estruturas químicas das MCs são capazes de tolerar mudanças nas características da água como pH e temperatura, e em condições naturais, sem luz, podem persistir por meses ou anos (HARADA *et al.*, 1996; DE LA CRUZ *et al.*, 2011).

Desta forma, para que a população não seja prejudicada pelo consumo de água contendo contaminantes como DIU, DCF e MCs, a água disponibilizada para o abastecimento público deve atender aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde, no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). O valor máximo permitido – VMP de concentrações residuais em águas após o tratamento para DIU é de 90 µg L<sup>-1</sup> e para MCs totais é de 1,0 µg L<sup>-1</sup>. Já para o DCF, atualmente ainda não há uma regulamentação nacional ou internacional que estabeleçam o seu VMP, nem mesmo exigência de monitoramento ambiental.

Na produção de água tratada, é indispensável que as técnicas de tratamento sejam capazes de remover contaminantes, como os mencionados compostos, de maneira eficiente e segura para a população. No Brasil, a técnica de tratamento mais empregada nas Estações de Tratamento de Água – ETAs, é o de ciclo completo, que consiste nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção. Entretanto, diversos estudos relatam a ineficiência do ciclo completo para a remoção de microcontaminantes, como os estudados neste trabalho (CHORUS; BARTRAM, 1999; KURODA, 2006; VOLTAN *et al.*, 2016).

Dentre as técnicas complementares que vem sendo utilizadas no tratamento de água, como por exemplo a adsorção em carvão e nanomateriais, filtração em membranas e processos

oxidativos avançados – POA, tem-se a biofiltração, que associa a atividade biológica a materiais granulares para remoção de contaminantes, sendo uma tecnologia considerada sustentável, pois não há adição de reagentes químicos em seus processos, e também apresenta um baixo custo de operação e manutenção. A atividade biológica neste caso pode ser viabilizada com uso de microrganismos, naturais e/ou específicos, que possuam a capacidade de degradar os contaminantes de interesse (DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; KURIAMA, 2012).

A aplicação da biofiltração como pré ou pós tratamento de águas, no entanto, necessita de investigações adicionais, e desta forma este trabalho visa avaliar sua eficiência na remoção de contaminantes como DIU, DCF e MCs, bem como seu potencial de aplicação em escala real.

## 2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de diferentes concepções de biofiltração, em escala de bancada, em relação à remoção dos contaminantes Diuron – DIU, Diclofenaco – DCF e Microcistina LR – MC-LR, visando o pré-tratamento de águas para abastecimento público.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método quantitativo para análise de DIU e DCF por cromatografia líquida de ultra eficiência com detector por arranjo de diodos – UPLC-PDA;
- Avaliar a capacidade de biodegradação dos contaminantes DIU, DCF e MC-LR pelas bactérias *Pseudomonas putida* – 1A, *Empedobacter brevis* – 1B, *Enterobacter cloacae* – 2D, *Burkholderia gladioli* – 2G, *Serratia marcescens* – 5F; *Sphingobacterium multivorum* – 7.5N3, *Pseudomonas sp.* – 21.5DNX e *Stenotrophomonas maltophila* – 91.2N2.
- Avaliar a influência do tipo de ativação biológica: específica com cultura de bactéria selecionada e ativação natural associada à específica, no desempenho da biofiltração empregando-se como materiais granulares areia de filtro lento – AFL, areia de filtro rápido – AFR e carvão ativado granular – CAG.
- Avaliar a presença de biofilme na superfície dos meios granulares AFR e AFL utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR-ATR.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo tem por objetivo identificar junto à literatura internacional e nacional os principais conceitos e conhecimentos adquiridos referentes ao tema desta dissertação. Para alcançar esse objetivo, foi utilizada como estratégia, a busca de forma sistemática da literatura, seguindo o método *Systematic Search Flow* – SSF, além da busca exploratória (FERENHOF; FERNANDES, 2016).

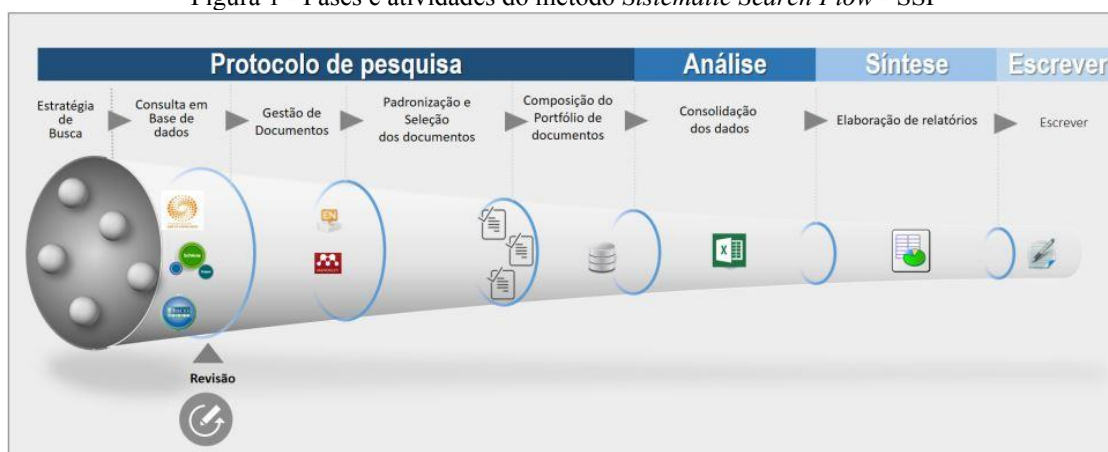
#### 3.1 BUSCA EXPLORATÓRIA E DE FORMA SISTEMÁTICA DE LITERATURA

As buscas na literatura tiveram por objetivo obter base bibliográfica acerca da biofiltração, especificando seu uso para o tratamento de águas para abastecimento, na remoção dos contaminantes de interesse (Diuron, Diclofenaco e Microcistinas), utilizando como meio granular areia ou carvão ativado granular.

A busca exploratória foi realizada através da consulta direta de livros, dissertações, teses e legislações disponibilizadas em sites públicos.

Na busca de forma sistemática, foi seguido o processo de revisão sistemática e bibliometria, com o intuito de organizar o conjunto de publicações de um campo de busca específico. Para realizar esta busca, foi utilizado o método SSF. Esse método é composto por quatro fases e oito atividades, conforme exemplificado na Figura 1.

Figura 1 - Fases e atividades do método *Systematic Search Flow* - SSF



Fonte: Ferenhof e Fernandes (2016)

Segundo Ferenhof e Fernandes (2016) as 5 atividades da fase 1, referente ao protocolo de pesquisa são:

- 1) Estratégia de buscas: abrange um conjunto de procedimentos que definem os mecanismos de pesquisa e a recuperação de informações online. Nesta fase definem-se algumas delimitações, associadas à *query* de buscas, como a delimitação do tipo de documento, idioma e período de publicação;
- 2) Consulta em base de dados: consiste na parametrização da busca (*query*) e sua execução nas bases previamente selecionadas, de acordo com a estratégia formulada;
- 3) Gestão de documentos: se destina à organização das bibliografias, por meio de um software organizador e gerenciador de referências. Para a busca realizada nesta dissertação, utilizou-se o software Mendeley®;
- 4) Padronização e seleção dos documentos: consiste no processo de criação de filtros de seleção. Nesta fase é realizada a leitura dos títulos, resumo e palavras chave de cada artigo, levando à seleção restrita por alinhamento com o tema de busca; e
- 5) Composição do portfólio de documentos: envolve a leitura dos artigos na íntegra, sendo realizada mais uma filtragem para excluir os que não demonstraram aderência à temática de investigação.

A fase 2, referente à Análise (atividade 6), destina-se a consolidação dos dados. Nesta fase realiza-se a combinação de dados, como artigos ou autores mais citados, o ano em que houve mais publicações sobre o tema, entre outros.

Na fase 3, referente à Síntese (atividade 7), as conclusões são sintetizadas em relatórios, com o intuito de gerar novos conhecimentos, com base nos resultados apresentados pelas pesquisas anteriores. Neste processo, algumas informações têm maior destaque, a saber: palavras-chave; ano de publicação; autor(es); tipo de artigo; referências emergentes (artigos a serem lidos); construtos e definições; lacunas do conhecimento e trechos a serem citados.

A fase 4, referente à escrita científica (atividade 8) destina-se à consolidação dos resultados obtidos nas buscas, nas filtrações, análise e síntese. A análise de dados e resultados da busca feita para este trabalho encontram-se detalhados a seguir.

### 3.1.1 Revisão Bibliográfica de Forma Sistemática

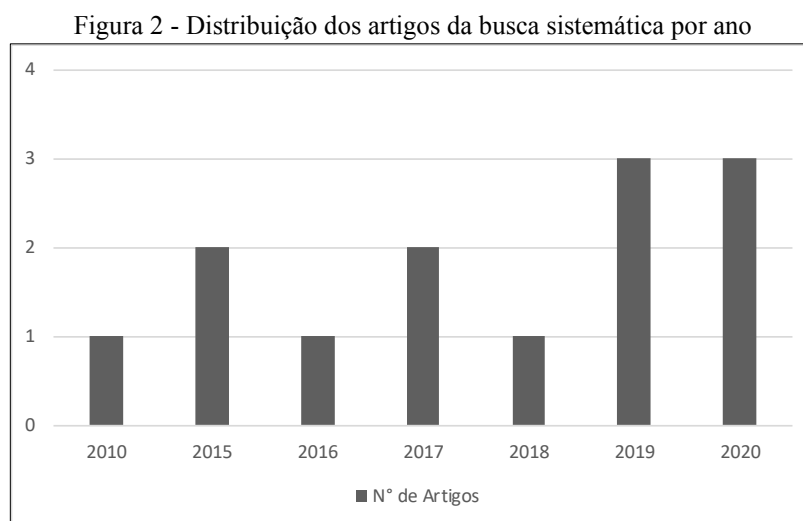
A busca foi realizada no dia 09 de outubro de 2020, sendo aplicado uma *query* de busca com os seguintes descritores: *((Biofiltration OR “slow filtration”) AND (diuron OR microcystin OR diclofenac) AND (Water OR removal OR treatment) AND (Sand OR Carbon))*.

Assim, a estratégia para localizar e selecionar os estudos potenciais referentes ao tema nas bases de dados disponíveis (*Scopus®*, *Web Of Science®* e *Engineering Village®*) foi:

seleção de artigos ou artigos de revisão que contenham ou no título, ou no resumo, ou nas palavras-chave os descritores definidos, revisados por pares, nos idiomas inglês e português.

A pesquisa localizou 40 artigos, 29 deles sem duplicação, os quais foram posteriormente analisados. O número exato de publicações que retornaram por cada base de dados foi: 27 da *Scopus*®, 7 da *Web Of Science*® e 6 da *Engineering Village*®.

Após a leitura do título, resumo e palavras-chave, identificou-se que apenas 14 dos 29 artigos estavam alinhados ao objetivo da busca. Os 14 artigos (13 em inglês e 1 em português) estavam disponíveis para download em texto integral e foram submetidos à análise completa. Após a análise, um dos artigos não estava alinhado com o tema e foi descartado do portfólio bibliográfico, o que resultou em 13 artigos relevantes. Na Figura 2, é apresentado um gráfico dos anos dessas publicações.



Fonte: Autor (2020)

Observa-se que a primeira publicação sobre o assunto pesquisado data de 2010. Esta publicação relata estudos sobre biodegradação de microcistinas por meio de microrganismos específicos em águas superficiais com elevadas concentrações de matéria orgânica natural e concluiu que a ocorrência de competição pelos diferentes substratos na biodegradação, conduziu à baixas remoções de microcistinas. Observa-se a partir disso que o tema pesquisado é um assunto recente no cenário internacional.

Dentre todas as publicações encontradas pela busca de forma sistemática, não houve menções do uso da bactéria utilizada neste trabalho como uma forma específica de ativação biológica para biofiltros, tampouco sobre a remoção dos contaminantes DIU e DCF com ativação específica dos filtros biológicos, indicando assim uma possível lacuna de conhecimento.

### 3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

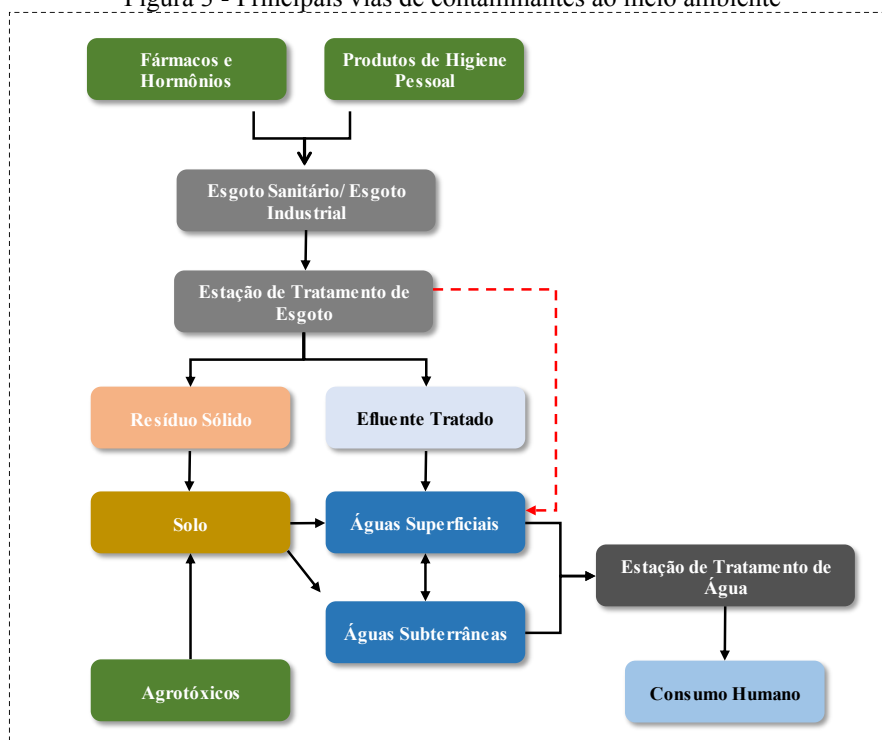
Os avanços tecnológicos ocorridos no último século disponibilizaram aos mercados uma variada gama de produtos que contribuíram com o desenvolvimento da sociedade. Os avanços mais notórios ocorreram com a elaboração e desenvolvimento de tecnologias nas indústrias farmacêuticas e do agronegócio, permitindo a produção de insumos destinados a uma melhoria na qualidade de vida do ser humano. Entretanto, a produção e consumo de tais produtos de forma crescente tem gerado efeitos adversos aos ambientes naturais, visto que após seu uso ou até mesmo durante suas etapas de produção, acabam por atingir o meio ambiente e contaminando fontes de água e solo, prejudicando fauna, flora e também comprometendo a qualidade de vida do homem. (PÁDUA, 2009; PROSAB, 2009; RICHARDSON; KIMURA, 2016).

A USGS (2012) (*United States Geological Survey*) e USEPA (2003) (*Unites States Environmental Protection Agency*) definem “contaminantes emergentes” como substâncias químicas (bióticas e abióticas), ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que uma vez inserido neste tem o potencial de causar efeitos adversos à saúde humana, e que podem ainda não estarem incluídos em programas de monitoramento, tornando-os candidatos à futuras legislações em função dos avanços científicos acerca de sua toxicidade, efeitos à saúde, percepção pública e dados de ocorrência no meio ambiente.

Tomando como base a definição de USGS (2012) e USEPA (2003), uma variada gama de substâncias podem se enquadrar no grupo de “contaminantes emergentes”, estas presentes em produtos de higiene pessoal, farmacêuticos e também aqueles provenientes da indústria agrícola, além de microrganismos e toxinas naturais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA 2017).

Os contaminantes podem ser transportados ao meio ambiente por vias diversas, provenientes direta ou indiretamente de atividades antrópicas, sendo a contaminação de águas uma das principais rotas para a contaminação humana. A Figura 3 apresenta as principais fontes e vias de transporte dos contaminantes no ambiente até as fontes para abastecimento de água (MELO *et al.*, 2009; BOTTONI; CAROLI; CARACCILO, 2010; LIMA *et al.*, 2017).

Figura 3 - Principais vias de contaminantes ao meio ambiente



Fonte: Adaptado de Pescara *et al* (2014)

A forma como esses contaminantes se difundem ao meio ambiente depende de processos físicos, químicos e biológicos, como a retenção (sorção), transformação através de hidrólise, oxidação e degradação biológica, e transporte via lixiviação, volatilização, carreamento superficial, entre outros, também sendo possível a inter-relação entre esses processos, que acabam por levar tais compostos até os corpos hídricos (SPADOTTO *et al.*, 2010).

A presença de contaminantes em corpos hídricos tem sido investigada desde a década de 1970, quando estudos de Garrison *et al.*, (1976) detectaram a presença de fármacos utilizados em tratamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias. Diversos trabalhos relatam a ocorrência de agrotóxicos e toxinas naturais em corpos hídricos (superficiais ou subterrâneos) utilizados ou com o potencial de serem utilizados para o abastecimento público (PARK *et al.*, 2017; GUERRA *et al.*, 2015; JOSEPH *et al.*, 2013; RIBAS; MATSUMURA, 2009; MILTNER *et al.*, 1989).

Geralmente os contaminantes presentes em mananciais encontram-se em concentrações muito baixas, na ordem de grandeza de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Além disso, alguns compostos não são facilmente degradados por vias naturais no meio ambiente, e podem acumular-se em sedimentos, ou serem transportados por longas distâncias a partir de suas fontes

originárias, se dispersando nas águas e causando danos aos organismos que eventualmente serão expostos aos mesmos (DAMSTRA *et al.*, 2002).

### 3.2.1 Agrotóxicos

Agrotóxicos podem ser definidos, de acordo com o Decreto Federal nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002, como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que possuem aplicação na produção, armazenamento e beneficiamento agrícola, em pastagens, florestas ou demais ecossistemas (BRASIL, 2002). Tais produtos visam preservar culturas vegetais contra organismos nocivos, animais ou vegetais, que possam ser prejudiciais às mesmas (SANCHES *et al.*, 2003)

O consumo de agrotóxicos está intimamente ligado com a expansão da agricultura, e com o aumento das áreas de cultivo e da produtividade. A produção agrícola tem movimentado significativamente a economia brasileira, sendo responsável por 21,4% em média do total do Produto Interno Bruto – PIB em 2019, e por grande parte das exportações brasileiras (CNABRASIL, 2020; MAPA, 2016). Em novembro de 2019 foram plantados, aproximadamente 77,91 milhões de hectares, sendo que 19,66 milhões de hectares de área cultivada foi produzida na região sul do país, e quase 9,7 milhões de hectares no estado do Paraná (IBGE, 2019).

Desde 2008, o Brasil figura entre um dos maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Em 2017, foram comercializadas cerca de 540 mil toneladas de agrotóxicos, com destaque para as classes dos herbicidas (58,45%), fungicidas (12,06%) e inseticidas (10,10%). O estado do Paraná possui uma das maiores produções agrícolas do país, com destaque para as culturas de milho, soja, trigo, café e cana-de-açúcar, e da mesma forma, o estado é um dos que mais consomem agrotóxicos no país, ocupando a quarta posição do ranking nacional. Em 2017, o consumo foi de 61,13 mil toneladas, o que corresponde à média de 631 kg de agrotóxicos/hectare/ano (IPARDES, 2018; PARANÁ, 2018; IBAMA, 2017).

Os agrotóxicos podem ser classificados de diversas formas, podendo ser de acordo com a sua finalidade (desfolhantes, repelentes, dessecantes), organismo-alvo (fungicidas, herbicidas e acaricidas), origem (orgânico e inorgânico) e grupo químico (carbamatos, triazinas, organoclorados, organofosforados) (INOUYE *et al.*, 2014; SAVOY, 2011).

Além das mencionadas classificações, os agrotóxicos podem também ser classificados de acordo com os seus efeitos toxicológicos agudos, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (ANVISA, 2019), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos conforme efeitos à saúde humana

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

(\*) – produtos de origem biológica que são dispensados da apresentação de estudos toxicológicos, conforme legislação específica

Fonte: Adaptado de ANVISA (2019)

De acordo com a ANVISA (2016), estudos para classificação de agrotóxicos são realizados com exposição orla, dérmica e inalatória para determinar a concentração letal mediana –  $CL_{50}$ , e a dose letal mediana –  $DL_{50}$ , que expressa a quantidade em miligrama do composto por quilo de peso corporal, necessária para produzir efeitos letais a 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto durante testes.

Em relação à periculosidade ambiental, são realizadas análises físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológica. De acordo com a Portaria Normativa IBAMA nº 84 de 15 de outubro de 1996, a classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a organismos diversos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, obedecendo a seguinte ordem (IBAMA, 1996):

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

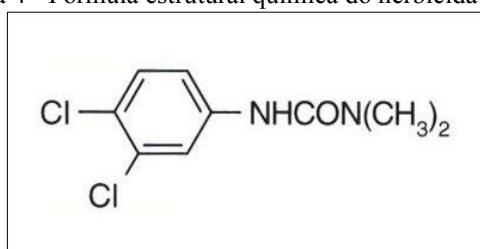
Efeitos à saúde humana decorrentes do consumo de água contaminada por agrotóxicos variam segundo o princípio ativo envolvido. Dentre os problemas já identificados pela exposição à agrotóxicos, destacam-se: problemas hepáticos e no sistema nervoso central, problemas nos sistemas cardiovasculares e reprodutivos, desregulação endócrina, aumento nos riscos do desenvolvimento de câncer, entre outros (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009).

### 3.2.1.1 Diuron

O Diuron – DIU é um herbicida sistêmico do grupo das Ureias, cujo nome segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985) é 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-

dimetilureia, cuja estrutura química é apresentada na Figura 4. É facilmente absorvido do solo pelo sistema radicular das plantas e rapidamente deslocado através do xilema para o caule e folhas, por meio do sistema de transpiração. Atua inibindo a fotossíntese pela limitação da produção de compostos de alta energia, como o trifosfato de adenosina – ATP, prejudicando os principais processos metabólicos, resultando na secagem das plantas. Geralmente, o DIU é aplicado em situações de pré e pós-emergência, em plantas que infestam culturas de cana-de-açúcar, citros, café, videira, cacau, banana, abacaxi, alfafa e seringueira, milho, soja e trigo (ANVISA, 2003).

Figura 4 - Fórmula estrutural química do herbicida Diuron



Fonte: ANVISA (2003)

A USEPA (2003), verificou através de ensaios toxicológicos que o DIU é considerado classe III (moderadamente tóxico) para animais aquáticos como truta-arco-íris, *bluegill sunfish*, pulga de água, salmão listrado, ostra oriental e camarão marrom. Para o micro crustáceo *Daphnia magna*, a concentração letal – CL50<sub>48h</sub> calculada para toxicidade aguda, foi de 0,16 mg L<sup>-1</sup>; para os peixes *Oncerynchus clarki* e *Pimephales promelas* a CL50<sub>96h</sub> foi de 0,71 e 14 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo ainda classificado de acordo com a Anvisa (2016), como classe III (moderadamente tóxico).

A respeito da interação com o meio ambiente, o DIU apresenta um moderado Coeficiente de Sorção na Matéria Orgânica – Koc (Koc = 418 a 560), conforme mostrado na Tabela 2, indicando pouca tendência de sorção em sedimentos de corpos hídricos, bem como no solo das culturas nas quais é aplicado, aumentando a mobilidade do mesmo para meios aquáticos por meio dos mecanismos de escoamento superficial e percolação, devido a ação do ciclo hidrológico. Além disso, o tempo estimado de meia vida do DIU para sua degradação por hidrólise é de 1490 dias, enquanto por fotocatalise pode variar de 43 a 2180 dias, tempo considerado relativamente longo (JURKEVICZ, 2017; MONCADA, 2004).

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

Classificação do K <sub>oc</sub>	Valores de K <sub>oc</sub>
Muito forte	K <sub>oc</sub> > 5000
Forte	600 < K <sub>oc</sub> < 4999
Moderado	100 < K <sub>oc</sub> < 599
Fraco	0,5 < K <sub>oc</sub> < 99

Fonte: Gleber e Spadotto (2004)

Ao se degradar no meio ambiente, o DIU pode gerar subprodutos, sendo o principal deles o 3,4-dicloroanilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N), que ainda pode ser metabolizado e gerar o azobenzeno (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>), ambos tóxicos para fauna e flora, em geral apresentando toxicidade maior que o pesticida original (RUBIO-BELLIDO *et al.*, 2015; CÁMARA *et al.*, 2008) As características e propriedades físico-químicas do DIU são descritas na Tabela 3.

O DIU está entre os agrotóxicos mais consumidos do Brasil, sendo o estado do Paraná um dos maiores consumidores. No relatório de comercialização de agrotóxicos do IBAMA (2018), até outubro de 2018 foram consumidas 50,21 toneladas de DIU no estado do Paraná.

Tabela 3 - Características e propriedades físico-químicas do DIU

Características e propriedades físico-químicas	
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Grupo químico	Uréia
Classe toxicológica	III
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	233,1
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	36,4
Ponto de fusão (°C)	158
Pressão de vapor (mm Hg 25 °C)	6,9 10 <sup>-8</sup>
Meia vida em água (d, pH = 5,0)	1490
DL <sub>50</sub> exposição oral em ratos (mg kg <sup>-1</sup> )	4721
DL <sub>50</sub> exposição dérmica em ratos (mg kg <sup>-1</sup> )	2000

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

### 3.2.2 Fármacos

De acordo com a ANVISA (2021), podem ser definidos como fármacos substâncias químicas ativas, drogas ou matéria-prima que tenha propriedades farmacológicas com finalidade medicamentosa, utilizada para diagnóstico, alívio ou tratamento, em benefício do indivíduo no qual se administra. Compostos farmacêuticos podem ser classificados como quimioterápicos, antibióticos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antidepressivos, anticonvulsivos, contraceptivos, entre outros, sendo suas administrações feitas topicamente (inalação e aplicação na pele), internamente (administração oral), ou parenteralmente (injeções e fusões), seja nos domicílios, hospitais ou clínicas (TAMBOSI *et al.*, 2008).

Após o uso, as moléculas dos princípios ativos são distribuídas e parcialmente metabolizadas, e as concentrações sobressalentes excretadas pelo organismo, principalmente pelas fezes e urina, em quantidades variadas que acabam atingindo as Estações de Tratamento de Esgotos - ETEs, e conseqüentemente, os mananciais onde são despejados seus efluentes tratados (RIGOBELLO, 2012). Além disso, drogas não utilizadas, excedentes ou fora do prazo de validade podem ser eliminadas em instalações sanitárias, e efluentes hospitalares tratados separadamente ou combinados com efluentes municipais podem acabar tendo o mesmo destino (JONES; VOULOULIS; LESTER, 2004).

No Brasil, a maioria das ETEs não são projetadas para a remoção de microcontaminantes, fazendo assim com que o destino desses compostos seja o corpo hídrico de lançamento dos efluentes (RIGOBELLO, 2012). A principal preocupação ambiental acerca da presença de fármacos nos ambientes naturais está relacionada com algumas de suas propriedades intrínsecas, como lipofilicidade, baixa volatilidade e baixa biodegradabilidade, conferindo a eles grande potencial de bioacumulação e persistência (RIGOTTO; ROCHA 2014). Mulroy (2001) complementa que dos fármacos que atingem o meio ambiente, somente alguns são químicos ou biologicamente degradados, cerca de 50% a 90% da concentração dos compostos lançados persiste de forma inalterada.

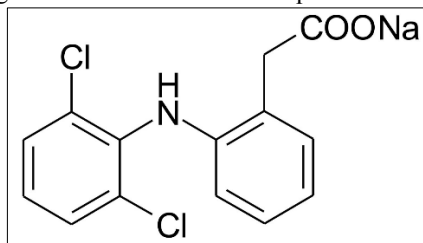
A presença desses compostos na água vem sendo relatada desde a década de 1970. Garrison *et al.*, (1976) nos EUA, verificou a presença de ácido clofibríco em efluente de ETE na faixa de 0,8 a 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Devido ao crescente desenvolvimento das técnicas de análises capazes de determinar compostos farmacêuticos em baixas concentrações, o conhecimento sobre a ocorrência ambiental dos mesmos tem aumentado, e diversos trabalhos vem sendo publicados acerca da ocorrência de fármacos em águas naturais (KUMMERER e HELMERS, 2000; KOLPIN *et al.*, 2002; PETROVIC *et al.*, 2005; KUSTER *et al.*, 2008; VALCÁRCEL *et al.*, 2011; TIWARI *et al.*, 2017; KANAKARAJU, 2018; FOUREAUX *et al.*, 2019).

### 3.2.2.1 Diclofenaco

O Diclofenaco sódico – DCF cujo nome químico é Ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] benzeno acético, cuja estrutura química molecular é apresentada na Figura 5, atua como um anti-inflamatório não esteroide, amplamente utilizado para alívio de dores e inflamações dos processos inflamatórios em geral, antipirético e em casos mais específicos no tratamento de artrite reumatoide, bursites, tendinites, dor pós-operatória e espondilite anquilosante, podendo

ser administrado via oral, retal e intramuscular (BRUNTON; CHABNER; KNOLLMANN, 2012; TONUCCI *et al.*, 2014).

Figura 5 - Fórmula estrutural química do DCF



Fonte: INMETRO (2013)

Fármacos como o DCF por não necessitarem de prescrição médica, acabam sendo amplamente comercializados e utilizados, corroborando assim para o aumento da probabilidade de sua presença em corpos hídricos, que por sua vez podem ser empregados no abastecimento público. De acordo com Romano *et al.* (2018) é difícil calcular o consumo global de DCF por várias razões, como o uso de diferentes nomes comerciais, uso para fins humanos e veterinários não acompanhados e facilidade de acesso ao produto. No entanto há uma estimativa de que cerca de 940 toneladas de diclofenaco são consumidos anualmente em todo o mundo, segundo dados do *Intercontinental Marketing Service – IMS* (LONAPPAN *et al.*, 2016).

De acordo com o HSDB (2018) os efeitos de exposição mais expressivos do diclofenaco sódico são reações dermatológicas como dermatite, irritações gastrointestinais, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação sanguínea e asma. Além disso, o DCF é potencialmente tóxico ao meio ambiente, não sendo recomendado o descarte do mesmo diretamente nas redes de esgotos, em corpos hídricos ou no solo (WHO, 2003).

A maior parcela de lançamento do DCF se dá através das redes de esgoto, contudo, se lançado, ele possui o  $K_{oc}$  de 830, considerado forte (Tabela 2), indicando que o mesmo possui tendência de sorção em sedimentos de corpos hídricos ou em materiais suspensos. A Tabela 4 apresenta as principais características e propriedades físico-químicas do DCF.

Tabela 4 - Características e propriedades físico-químicas do DCF

<b>Características e propriedades físico-químicas</b>	
Fórmula molecular	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Na
Grupo químico	Anti-inflamatórios não esteroides
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	318,1
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	Praticamente insolúvel
Ponto de fusão (°C)	276
Pressão de vapor (mm Hg 25 °C)	6,1 10 <sup>-8</sup>
Meia vida em plasma humano (hr)	2
DL <sub>50</sub> exposição oral em ratos (mg kg <sup>-1</sup> )	55 - 240

Fonte: INMETRO (2013)

As doses terapêuticas são dosagens determinadas para estimar os riscos que os fármacos podem causar na saúde humana, ou para propor valores de referência (RIGOBELLO, 2012). Webb *et al.* (2003) realizou uma estimativa acerca da quantidade e potenciais efeitos da presença de DCF em águas de consumo humano, comparando valores de doses terapêuticas diárias com concentrações de DCF encontradas na água potável, e verificou que o ser humano ingere em média 12 ng L<sup>-1</sup> de DCF, tomando como base o consumo médio de 2,5 L d<sup>-1</sup>, sendo a dose terapêutica média de 25 mg d<sup>-1</sup>.

De acordo com Rigobello (2012), a concentração de fármacos em águas destinadas ao consumo humano geralmente é menor que os valores de dose terapêutica, entretanto, é de extrema importância que se avalie os efeitos tóxicos que compostos como DCF trazem, sendo necessária a realização de estudos a longo prazo referentes à exposição humana indireta em baixas concentrações destes e de seus metabólitos.

### 3.2.3 Toxinas Naturais e Cianotoxinas

As atividades antrópicas cada vez mais vem contribuindo para o carregamento de determinados nutrientes aos corpos hídricos, com destaque para o nitrogênio e fósforo, o que acarretam a aceleração do processo de eutrofização dos mesmos. Essa aceleração por sua vez faz com que haja um crescimento acelerado, ou *blooms* de algas e outras comunidades aquáticas, entre elas as cianobactérias. As florações de cianobactérias ocorrem em diversos meios, sendo ambientes de água doce os mais favoráveis, com temperaturas entre 15 e 30 °C, níveis adequados de nutrientes orgânicos, baixa turbulência e pH entre 6,0 e 9,0. Entretanto, quando necessário, são tolerantes às condições adversas, com reduzidas concentrações de oxigênio e maiores variações de temperatura (WHO, 2011; ORTOLAN, 2016).

As algas azuis, como também são conhecidas as cianobactérias, podem produzir compostos que conferem à água sabor e odor desagradáveis. No entanto, estudos têm priorizado a investigação da produção de metabólitos prejudiciais, como as cianotoxinas, também

sintetizados por esses organismos. As cianotoxinas têm se tornado uma preocupação de saúde pública e ambiental, uma vez que há ocorrências de intoxicação humana e de animais (FALCONER, 1999; GRIFFITHS; SAKER, 2003; BRIAND *et al.*, 2008; THOTTUMKARA; PARSONS; DU BOIS, 2014; CHAE *et al.*, 2019).

Cianotoxinas podem ser agrupadas em três categorias principais: hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas (PEARSON, 1990). As cianotoxinas podem ser liberadas durante o ciclo de vida celular, mas ocorre principalmente com a senescência e lise celular. A súbita liberação de toxinas na água pode apresentar um risco para os animais e os seres humanos que a consomem, principalmente no caso de mananciais usados para o abastecimento público (FALCONER, 1999; BRIAND *et al.*, 2008; OBERHOLSTER; BOTH; GROBBELAAR, 2004; CYBIS *et al.*, 2006; DE LA CRUZ *et al.*, 2011).

O emprego da pré-cloração, prática realizada em muitas Estações de Tratamento de Água – ETAs, visando a inativação de microalgas e cianobactérias, pode favorecer a formação de subprodutos organoclorados, considerados potencialmente cancerígenos, e ainda provocar a liberação de metabólitos intracelulares, como as cianotoxinas, cuja remoção através da tecnologia de ciclo completo, utilizada na maioria das ETAs, se mostram ineficientes (SENS *et al.*, 2006; KURODA, 2006).

Para que a remoção de cianotoxinas ao longo do processo de tratamento de águas para abastecimento seja eficiente, é importante compreender suas propriedades físicas, químicas, sua natureza (intra ou extracelular), o impacto sobre diferentes tecnologias de tratamento de água, e etapas ou tecnologias complementares que possam ser empregadas afim aprimorar o processo (WESTRICK *et al.*, 2010).

### 3.2.3.1 Microcistinas

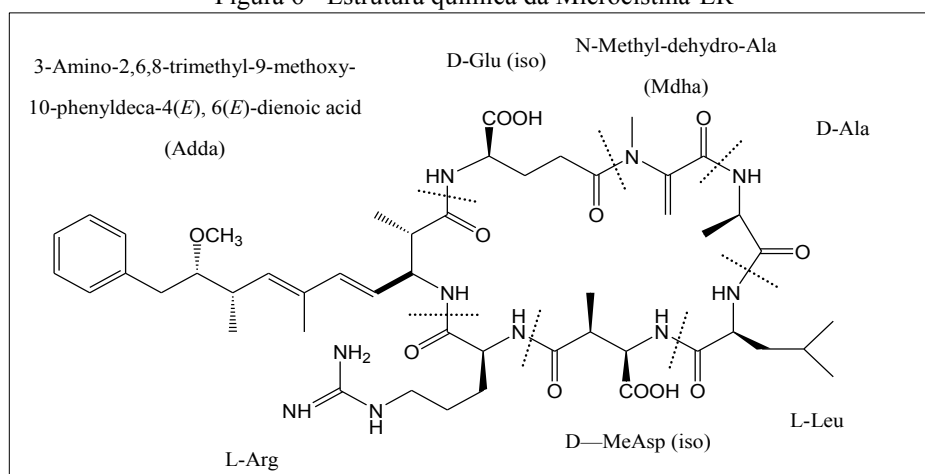
As microcistinas - MCs são heptapeptídeos cíclicos, consideradas as principais representantes das cianotoxinas com distribuição abrangente e ocorrências na Ásia, Europa, África, América do Norte e países escandinavos. São produzidos por diversas espécies de cianobactérias do gênero *Microcystis*, mais expressivamente pelo gênero *Microcystis aeruginosa*. Outras espécies já estudadas são as *Microcystis viridis*, *Microcystis wesenbergii*, *Microcystis novacekii* e *Microcystis protocystis* (CHORUS, 2001).

As MCs são compostos que apresentam solubilidade e estabilidade na água, devido à sua estrutura química, sendo capazes de tolerar mudanças nas características químicas da água, como variações de temperatura e pH. A elevada estabilidade na água e resistência à

decomposição química ocorre devido à estrutura cíclica, tornando-a resistente ao calor, hidrólise e oxidação (SIVONEN e JONES, 1999; PAERL; HUISMAN, 2009; DE LA CRUZ *et al.*, 2011).

A estrutura química molecular da MC-LR (Figura 6), é composta por três D-aminoácidos na porção invariável da molécula, dois L-aminoácidos e 2 aminoácidos raros. Os D-aminoácidos são constituídos de alanina, ligação  $\beta$  eritro- $\beta$  metil-ácido aspártico e ligação  $\gamma$  ácido glutâmico (Ala- $\beta$ -Me-Asp-Glu). Os dois aminoácidos raros compreendem a N-metildehidroalanina (Mdha) e 3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8-trimetildeca-4,6-ácido dienóico (Adda). Os dois L-aminoácidos variáveis contam principalmente com leucina (L), arginina (R), tirosina (Y) e alanina (A), e são os responsáveis pelas variantes (KAMOGAE; HIROOKA, 2000; CASSINI; ANTUNES; KELLER, 2013; PUDDICK *et al.*, 2014). A MC-LR é a forma mais potente encontrada em corpos hídricos eutrofizados, estando associada a casos de intoxicações em humanos e animais (MINILLO *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2012).

Figura 6 - Estrutura química da Microcistina-LR



Fonte: Hashimoto (2007)

A exposição ao ser humano pode ocorrer via nasal (inalação), via dérmica, intravenosa (diálise, em casos de contaminação de águas utilizadas no processo), e principalmente via orla, através da ingestão de águas contaminadas, alimentos irrigados com águas contaminadas, ou ingestão indireta por peixes contaminados. Como consequência, as MCs podem agir como promotoras de cânceres, devido a alterações celulares geradas pela toxina (HASHIMOTO, 2007; METCALF; CODD, 2012).

### 3.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO

As águas naturais podem conter uma variedade de impurezas como partículas coloidais, elementos químicos, substâncias húmicas, bactérias, algas e outros microrganismos, que dependendo da concentração podem torná-la imprópria para consumo humano (SENS *et al.*, 2009). A definição da tecnologia a ser empregada no tratamento de água para o consumo humano deve considerar características da água em seu estado bruto, custos de implantação, manutenção e operação, mão de obra técnica, confiabilidade de equipamentos, flexibilidade operacional, localização geográfica, características da comunidade e a disposição final do lodo (LIBÂNIO, 2010).

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

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

No Brasil, a tecnologia predominantemente usada nas Estações de Tratamento de Águas – ETAs é a tecnologia de ciclo completo, muitas vezes denominada de tecnologia convencional, que compreende as fases de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção. Tais estações são comumente projetadas para promover a remoção de material particulado e de microrganismos. Devido à ocorrência de contaminantes emergentes em águas para abastecimento, há a necessidade de estudar a eficiência do ciclo completo na remoção desses contaminantes bem como o emprego de técnicas complementares de tratamento (LIMA *et al.*, 2014; MONTAGNER *et al.*, 2014; SOLANO *et al.*, 2015).

Estudos de Scott (1995) afirmam que a remoção de poluentes como os fármacos e agrotóxicos só ocorre com a associação de etapas de pré ou pós tratamento ao ciclo completo, e processos como adsorção e oxidação são os mais comumente empregados, entretanto novas

tecnologias como Processos Oxidativos Avançados – POA e biofiltração também são indicados para a remoção desses compostos.

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos na área de remoção de contaminantes emergentes através de técnicas complementares ao ciclo completo. Erba *et al.* (2012) observou remoções de até 97,4% de DCF através do processo de biofiltração, ao passo que Simazaki *et al.* (2008) e Rigobello (2012) observaram remoções para o mesmo composto próximas de zero utilizando apenas o ciclo completo. Rosa (2017) e Wang *et al.* (2007b) chegaram a observar remoções de 99 e 100%, respectivamente, utilizando a biofiltração para remoção/degradação de microcistinas. Albuquerque Jr *et al.* (2008) observou, também para MCs, remoções de 70 a 99% através da técnica de ciclo completo associada à adsorção com Carvão Ativado Pulverizado – CAP, ao passo que Mohamed *et al.* (2015) observou remoções entre 0 e 15% para MCs utilizando apenas o ciclo completo.

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

Na Tabela 5 é apresentado um panorama da eficiência de diferentes técnicas de tratamento na remoção de contaminantes emergentes, com foco nos compostos estudados neste trabalho.

Tabela 5 – Eficiência de diferentes técnicas de tratamento para a remoção dos contaminantes de interesse

<b>Técnica de Tratamento</b>	<b>Composto Analisado</b>	<b>Remoção Média</b>	<b>Referências</b>
Ciclo Completo	DIU	68,73%	Jukervicz (2017)
	DCF	0 %	Simazaki <i>et al.</i> , (2008)
	DCF	0 %	Rigobello (2012)
	MCs	0 – 15 %	Mohamed <i>et al.</i> , (2015)
Ciclo completo + CAG	DIU	99,95%	Voltan (2014)
	MCs	34 a 99 %	Shi <i>et al.</i> , (2012)
Biofiltração	DIU	36,7 a 99,8%	Falda (2020)
	DCF	97,4 %	Erba <i>et al.</i> , (2012)
	DCF	12,5 a 85,1%	Falda (2020)
	MCs	>99%	Rosa (2017)
	MCs	100 %	Wang <i>et al.</i> , (2007b)
	MCs	>99,6%	Falda (2020)
Ciclo Completo + CAP	MCs	70 a 99%	Albuquerque Jr <i>et al.</i> , (2008)

Fonte: Autor (2021)

A dificuldade de remoção de microcontaminantes pela técnica de ciclo completo ocorre devido ao tamanho reduzido dessas partículas e a fatores relacionados com as condições

operacionais da estação, como: concentração de reagentes, pH, temperatura, tempo de contato e parâmetros hidráulicos (RIBEIRO, 2002), mostrando assim a necessidade da investigação de técnicas complementares.

### 3.3.1 Filtração Lenta e Processos Alternativos de Biofiltração

A filtração lenta é considerada um sistema eficaz no tratamento de água, por ser um processo que não requer a adição de produtos químicos, de simples instalação, e que devido a adoção de meios filtrantes de granulometria fina e operação com baixas taxas de filtração, levam um maior tempo de detenção da água sobre o meio filtrante, favorecendo uma intensa atividade biológica no filtro, eficiente remoção de microrganismos, garantindo a produção de água com qualidade apropriada para a desinfecção, e com baixos níveis de turbidez (DI BERNARDO; HELLER, 1999; TANGERINO; CAMPOS; BRANDÃO, 2006).

Os filtros lentos geralmente são operados com taxas de filtração entre 2 a 6 m<sup>3</sup> m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>, com espessura do meio filtrante entre 0,8 e 0,9 m e tempo de retenção de até 3,2 h, sendo os meios granulares de diâmetro entre 0,15 e 0,3 mm e coeficiente de uniformidade entre 2 e 5. A remoção dos contaminantes ocorre por mecanismos de aderência e atividade biológica, sendo esta última considerada a ação mais importante na filtração lenta (DI BERNARDO; BRANDÃO; HELLER, 1999; TANGERINO; CAMPOS; BRANDÃO, 2006).

O biofilme, ou *schumtzdecke* formado nos filtros é composto por uma variedade de microrganismos como bactérias, algas, protozoários e invertebrados, além de produto metabólico desses organismos, compostos inorgânicos precipitados e material orgânico particulado, advindo da alimentação do filtro com água bruta em sua fase de maturação (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). O tempo da formação desse biofilme pode durar alguns dias, até dois meses, dependendo da qualidade da água, das características do meio granular e do procedimento de limpeza adotado, e somente após a maturação o filtro encontra-se em condições adequadas para que a água a ser tratada seja produzida (SÁ; BORGES; BRANDÃO, 2006).

É necessário que haja o procedimento de limpeza utilizado durante a operação, sendo que após o mesmo o período de amadurecimento pode levar de 6 horas a 2 semanas, e havendo concentrações significativas de protozoários na água de superfície, a filtração pode não remover contaminantes durante os primeiros 2 dias após a limpeza, até que haja uma nova formação do *schumtzdecke* (SENS *et al.*, 2006).

A filtração lenta apresenta uma limitação de aplicação que se dá em função da qualidade de água bruta afluente ao filtro, uma vez que águas brutas com elevados níveis de turbidez acarretam carreiras de filtração com menor tempo de duração e necessidade de limpezas com mais frequência. Apesar da presença de organismos serem benéficos ao filtro lento, seu excesso também favorece à uma rápida obstrução do meio filtrante e diminuição da carreira de filtração (DI BERNARDO; BRANDÃO; HELLER, 1999; LOGSDON *et al.*, 2002).

Pesquisas utilizando a filtração lenta e processos alternativos de biofiltração para a remoção de microcontaminantes vêm ganhando destaque nas últimas décadas. Erba *et al.* (2012) estudou a remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol através de filtros ecológicos de areia seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado, com uma concentração inicial de 2 a 4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando remoções de 97,43% para diclofenaco, 85,03% do ibuprofeno, 94,11% do naproxeno e 84,07% do paracetamol. O estudo mostrou que o filtro ecológico de areia foi o compartimento de maior colaboração para degradação dos compostos.

Terin e Sabogal-Paz (2019) estudaram a remoção de Microcistina-LR a uma concentração inicial de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando como material granular areia e camada suporte de cascalho, e apesar do lento desenvolvimento do biofilme, ambos os filtro produziram água com concentrações de microcistina-LR abaixo de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  já nos primeiros dias de operação.

Matamoros e Franco (2018) analisaram a remoção atrazina e simazina com concentrações iniciais de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando filtros com meios granulares de areia, turfa e casca de pinheiro. Os resultados mostraram que os pesticidas foram mais bem removidos no solo de turfa e colunas de casca de pinheiro, provavelmente devido à sua composição orgânica, com remoções de 63% de atrazina e 48% de simazina, ao passo que na filtração em areia a remoção foi de 14% para ambos os pesticidas.

A biofiltração utilizando carvão ativado granular – CAG como meio filtrante também é uma técnica que vem sendo estudada nos últimos anos, pois a mesma promove a combinação da atividade biológica presente no biofilme aderido aos grãos de CAG com a capacidade de adsorção e remoção física realizada pelo mesmo, para remoção de microcontaminantes. Além disso, a formação de biofilme pode aumentar significativamente a vida útil do carvão (WANG *et al.*, 2007a; AKTAS; ÇEÇEN, 2007; SIMPSON, 2008).

Borges *et al.* (2016) avaliaram o carvão ativado proveniente de casca de coco com biofilme, como meio filtrante para a remoção de diclofenaco de sódio, ibuprofeno, naproxeno e amoxicilina, a concentrações iniciais de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Em seus resultados, foi observada expressiva degradação dos fármacos por microrganismos, com biodegradação de 90% para DCF e

naproxeno, e 99% para ibuprofeno. No biofilme, constatou-se a presença de bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Burkholderia*, *Cupriavidus*, *Pseudomonas*, *Shinella* e *Sphingomonas*.

### 3.3.1.1 Biodegradação

Biodegradação é definida como a redução da complexidade de compostos químicos, isto é, a mudança na estrutura química de substâncias por meio de processos biológicos (AMARANTE JUNIOR; VIEIRA; COELHO, 2006). É o mecanismo mais importante no meio ambiente para a degradação de substâncias químicas. Um composto pode ser biodegradável quando sofre transformações biológicas, ou persistentes, quando não sofre transformações biológicas em determinados ambientes. Já compostos recalcitrantes são os que se mostram resistentes à biodegradação em diversos ambientes (GLAZER; NIKALDO, 2007).

A biodegradação é o mecanismo primário para atenuar contaminantes que são biodegradáveis, ao passo que o termo biorremediação se refere a todas as reações bioquímicas da atenuação natural. A biorremediação tem como princípio a prospecção de populações microbianas que possuam a habilidade de modificar ou decompor determinados poluentes, tendo como principal objetivo obter níveis de degradação abaixo dos valores aceitáveis ou estabelecidos pelas agências reguladoras (PEIXOTO; ROSADO; TAKETANI, 2008).

O sucesso da biorremediação depende da seleção de microrganismos eficientes na degradação da molécula alvo. O isolamento dos microrganismos permite estudar detalhadamente as vias metabólicas, enzimas, produtos intermediários e explicar o tipo de degradação promovida. De forma geral, os organismos podem adaptar-se ao consumo de variados compostos orgânicos. A adaptação se refere a mudanças na comunidade microbiana que, por sua vez, incrementa a taxa de transformação de um dado composto como resultado de uma exposição prévia (aclimação) a esse composto (MELO; AZEVEDO, 2008)

A fase de aclimação pode ser compreendida em três etapas, sendo a indução de enzimas específicas ausentes ou presentes em baixos níveis antes da exposição, a seleção de novas capacidades metabólicas produzidas por alterações genéticas e o aumento do número de organismos na população ativa, que dependerá tanto da interação biológica entre os microrganismos e fatores abióticos como pH, temperatura e presença de compostos tóxicos. A temperatura tem grande influência nas atividades biológicas, aumentando a intensidade da mesma entre 20 e 40 °C. o pH influencia na disponibilidade de nutrientes e remoção de compostos tóxicos, sendo considerado ideal na faixa de 6,0 a 8,0 (AMARANTE JUNIOR; VIEIRA; COELHO, 2006).

A eficiência da biodegradação de contaminantes pode vir a apresentar uma proposta promissora como pré-tratamento de águas para abastecimento, principalmente se as condições adequadas para a biodegradação puderem ser identificadas e aplicadas em sistemas de biofiltração, como por exemplo, a possibilidade de inocular microrganismos específicos capazes de metabolizar com eficiência os compostos alvos (BORGES; ISIQUE; MINILLO, 2009).

Kuriama (2012) utilizou a bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* – B9, bactérias lácticas probióticas, kefir de água e leveduras, afim de estudar seu potencial de biodegradação de microcistinas e inibição de cianobactérias, apresentando resultados de degradação entre 95 e 98% com a bactéria B9, uma vez que a concentração inicial era da ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , com 96h de incubação.

Liu *et al.* (2018) imobilizaram a bactéria *Arthrobacter globiformis* – D47 em redes de fibras de nanocelulose, aplicadas para a degradação de Diuron e do seu principal metabólito (3,4-dicloroanilina) em concentrações de 1 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Os autores constataram que a morfologia da nanocelulose com bactérias apresentou boa biocompatibilidade para a proliferação bacteriana e posterior biodegradação de Diuron.

### 3.3.1.2 Adsorção em carvão ativado

O processo de adsorção consiste quando duas fases imiscíveis (fluída e sólida) entram em contato, devido a uma força de atração entre ambas. Desse modo, moléculas adsorvidas na interface são denominadas adsorvatos, enquanto o material na qual elas se adsorvem, adsorventes (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

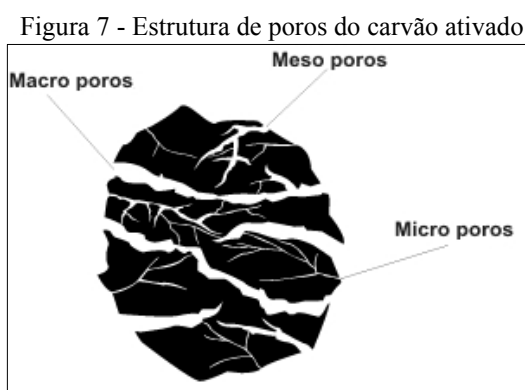
O processo de adsorção pode ocorrer por meio de força de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo que podem ser de caráter físico ou químico, provocando a interação entre o adsorvato e o adsorvente. No processo químico, há o compartilhamento de elétrons do adsorvente com o adsorvato a partir de ligações químicas associadas à superfície do adsorvente, ao passo que no processo físico ocorrem interações como as forças de Van der Waals (PÁDUA, 2010; DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam que existem diversos tipos de materiais adsorventes usados no tratamento de água, como resinas de troca iônica, óxidos de metais, alumina ativada, com o principal destaque no Brasil para os Carvões Ativados Pulverizados – CAPs e Carvões Ativados Granulares – CAGs. Trabalhos mais recentes também têm investigado o emprego de nanomateriais na adsorção de contaminantes emergentes.

O carvão ativado pulverizado – CAP geralmente é utilizado em forma de suspensão, que será misturado à água bruta, enquanto o carvão ativado granular – CAG pode ser empregado em colunas de filtração de leito fixo, e a escolha do tipo de carvão a ser empregado é determinado em função da qualidade da água. Em locais de grande sazonalidade na qualidade da água adota-se o CAP, visto a possibilidade de variação de dosagem, ao passo que em locais que a qualidade da água se mantém similar ao longo do tempo utiliza-se o CAG devido à sua aplicação em leito fixo (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; ROSA, 2008).

A estrutura dos carvões ativados (Figura 7) é formada por poros interconectados ou isolados, de diversificados tamanhos. A porosidade é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Ainda segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1985), os poros do carvão ativado podem ser classificados em função do seu diâmetro, sendo macroporos maiores do que 50 nm; mesoporos entre 2 e 50 nm; microporos secundários entre 0,8 e 2 nm e microporos primários menores do que 0,8 nm.



Fonte: Marsh (2006)

Os carvões também podem ser caracterizados por meio de índices de referências que expressam a quantidade da substância padronizada que é adsorvida pelo carvão ou a quantidade necessária de carvão para adsorver a substância padronizada. No Brasil, são normatizados pela ABNT o número de iodo e o índice de fenol, sendo que na literatura, também é dado destaque para o índice de azul de metileno, definidos como:

- Número de Iodo – NI: 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 indicativo da quantidade de microporos (NBR 12.073/1991);

- Índice de Fenol – IF: quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessário para produzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 200 a 20 mg L<sup>-1</sup>, sendo indicativo da quantidade de mesoporos (NBR 12.074/1991);
- Índice de Azul de Metileno – IAM: quantidade de azul de metileno adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração residual é de 0,24 mg L<sup>-1</sup>, também sendo um indicativo da quantidade de mesoporos (JIS K 1474/1991).

Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), realizaram um experimento de curvas de ruptura com CAG vegetal de babaçu em escala piloto para avaliar a capacidade máxima adsorvida com água de estudo contendo 23,4 mg L<sup>-1</sup> de produto comercial de DIU, vazão de 2 L h<sup>-1</sup>, com coluna de CAG com 2 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, num experimento com duração de 54 horas. Dentro do tempo de filtração do experimento não foi possível verificar a capacidade máxima de adsorção do CAG de babaçu, uma vez que, após 54 horas a concentração residual de DIU no efluente era de aproximadamente 2,8 mg L<sup>-1</sup>, demonstrando a alta capacidade de adsorção do carvão estudado.

Franco *et al.* (2018) realizou curva de ruptura de DCF em escala de bancada com uso de CAG, com filtros de 12 mm interno e quantidade de carvão variando em função da concentração de DCF (20 a 100 mg L<sup>-1</sup>) e vazões (0,3 e 0,5 mL min<sup>-1</sup>). Os autores verificaram que vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>, concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de DCF e coluna com 0,5 g de CAG, o tempo de ruptura foi de 150 minutos na condição experimental I, enquanto na condição experimental II com aumento da vazão para 5 mL min<sup>-1</sup>, concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> de DCF e coluna com 1,5 g de CAG o tempo de ruptura foi menor, com cerca de 50 minutos. Pôde-se concluir que apesar de se ter aumentado 3 vezes a quantidade de carvão, o aumento substancial de dosagem de DCF e vazão tiveram influência tanto no tempo de contato quanto na quantidade de composto à ser adsorvida, reduzindo a capacidade adsorvida do CAG e conseqüentemente sua vida útil, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados acerca das características de cada compostos em particular para que sejam empregados em ETAs.

### 3.4 ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS AOS CONTAMINANTES

A água destinada ao consumo humano deve atender requisitos mínimos para que possa ser consumida ou utilizada para fins higiênicos, sem acarretar prejuízo da saúde da população (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Assim sendo, a água destinada ao abastecimento público deve atender às especificações do Anexo XX da Portaria da

Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), que define os padrões de potabilidade incluindo, dentre outros, os níveis máximos de compostos como fármacos, agrotóxicos e toxinas naturais na água tratada.

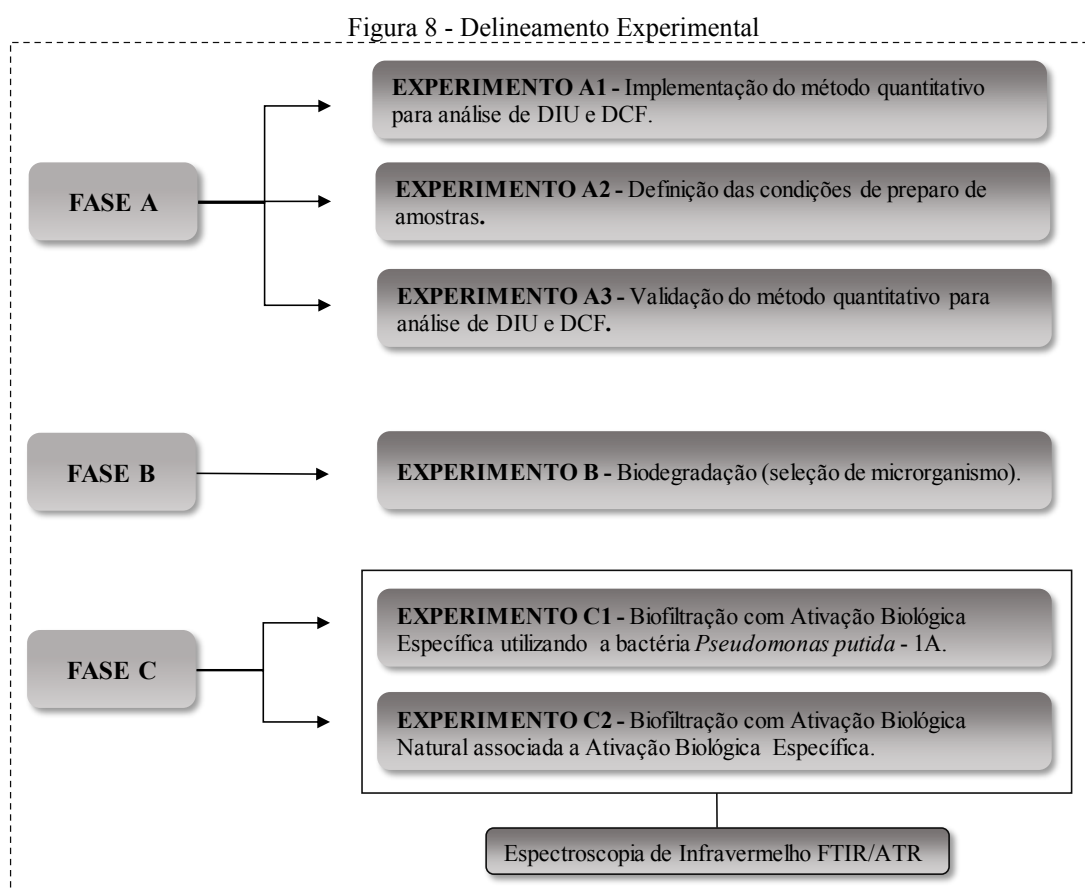
Além dos mencionados compostos, o Anexo XX da Portaria da Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), lista diversos parâmetros microbiológicos, turbidez, pH e compostos radioativos que devem ser monitorados nas águas para abastecimento. Para o contaminante DIU, o limite estabelecido pelo padrão de potabilidade é de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$ ; para as MCs o limite é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , porém na Portaria ainda não há valores de referências para o DCF, o que o torna candidato a futuras atualizações da Portaria, a respeito de substâncias com o valor máximo permitido – VMP a serem definidos.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes para o seu enquadramento, sendo a classificação das águas essencial à defesa de seus níveis de qualidade. Para corpos de água doce classes I, II e III não são estabelecidos valores para os contaminantes de interesse, porém apesar da Resolução não estabelecer limites para MCs, esta determina o VMP de cianobactérias para o enquadramento das águas doces classe I de  $20.000 \text{ cel mL}^{-1}$  e nas classes II e III de  $50.000 \text{ cel mL}^{-1}$ .

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a eficiência de remoção de Diuron - DIU, Diclofenaco - DCF e Microcistinas - MCs pela técnica de biofiltração como pré-tratamento de águas para abastecimento, em experimentos em escala de bancada, foi implementado o método para análise quantitativa dos compostos de interesse e realizados experimentos no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LabTAR da Universidade Estadual de Londrina – UEL, conforme delineamento experimental ilustrado na Figura 8.



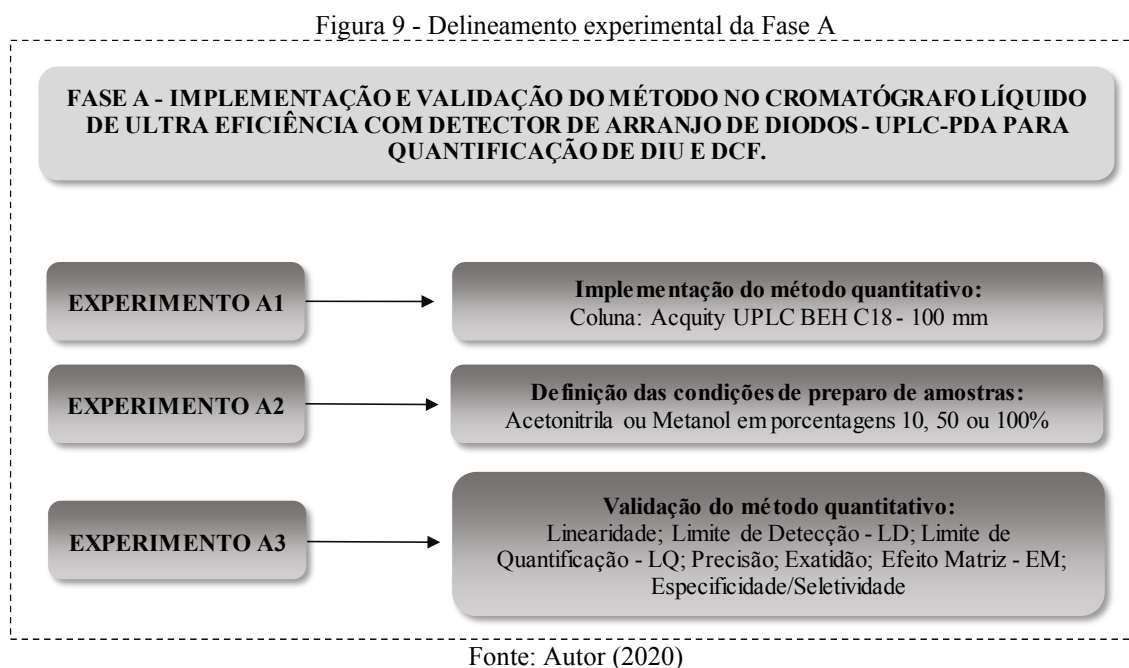
Fonte: Autor (2020)

Para a fase experimental C, a água bruta utilizada no experimento C1, com ativação biológica específica, passou previamente por um processo de esterilização (autoclavagem a 121 °C por 20 minutos) de forma a se avaliar somente a influência da bactéria *Pseudomonas putida* na degradação dos contaminantes de interesse. Já para o experimento C2, a água não passou pelo processo de esterilização, de forma a se manter os organismos presentes na própria água e

avaliar a degradação dos contaminantes de interesse através da associação destes com a bactéria 1A.

#### 4.2 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES DE INTERESSE

Para a realização da Fase A, primeiramente foi feita a implementação do método de quantificação de DIU e DCF, seguida da definição das condições de preparo de amostras e posteriormente da validação do método, conforme o delineamento experimental ilustrado na Figura 9. A Fase 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, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, sob a mesma orientação, portanto compartilham dos mesmos dados metodológicos.



##### 4.2.1 Experimento A1 – Implementação do Método Cromatográfico Quantitativo para Análise de DIU e DCF

Para a detecção e quantificação dos contaminantes DIU e DCF, foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência com detector por arranjo de diodos – UPLC-PDA, Acquity H-Class da Waters. Nesta etapa, utilizou-se padrões analíticos de DIU (marca Pestanal, grau de pureza > 98%, estado sólido, Lote BCBS0837V), e DCF (marca Infa Group, grau de pureza ≈ 100%, estado sólido).

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18) com preenchimento de 1,7  $\mu\text{m}$  e dimensões de 2,1 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, com temperatura de forno a 40 °C, vazão de fase móvel de 0,4 mL.min<sup>-1</sup>, tempo de corrida 9,5 minutos e volume de injeção de 10  $\mu\text{L}$ . Para que houvesse separação dos compostos foram utilizadas fases móveis em modo gradiente, conforme apresentado na Tabela 6, compostas por acetonitrila (grau LC, marca Merck)(fase A) e água ultrapura com 0,3 mmol de ácido fosfórico (grau HPLC, marca Sigma Aldrich 85% de pureza)(fase B).

Tabela 6 - Gradiente de fase móvel para análise dos contaminantes

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Fase A (%) Acetonitrila	Fase B (%) Solução Ácido Fosfórico 0,3 mmol
0,00	0,4	32	68
3,01	0,4	32	68
5,50	0,4	50	50
6,50	0,4	50	50
6,51	0,4	32	68
9,50	0,4	32	68

Fonte: Autor (2020)

A implementação da análise quantitativa foi realizada com aquisição espectral 3D com comprimentos de onda na faixa de 200 a 300 nm. Posteriormente foi determinada para cada composto o respectivo comprimento de onda de maior intensidade para a quantificação. Os tempos de retenção e os comprimentos de onda definido para cada composto são apresentados na Tabela 7. A quantificação dos compostos em amostras foi realizada por meio da integração automática dos picos cromatográficos utilizando-se o software *Empower 3 Chromatography Data Software/ Waters*.

Tabela 7 - Parâmetros cromatográficos empregados para DIU e DCF no UPLC-PDA

Composto	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (min)
DIU	210	4,31
DCF	273	7,67

Fonte: Autor (2020)

A validação do método de análise dos compostos foi realizada de acordo com as diretrizes estabelecidas pela ANVISA (2003) e INMETRO (2016), de forma a garantir que este conduza a um resultado confiável.

#### 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 Sodré; Locatelli e Jardins, (2010); Montagner *et al.* (2014), Melo (2017) e Jurkevicz (2017).

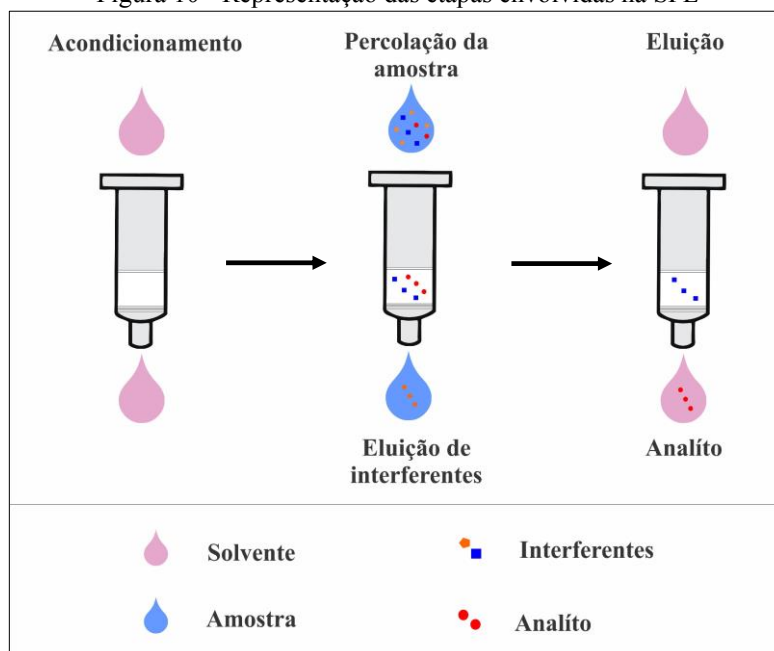
Considerando que para a prepara o das águas de estudo utilizadas nos experimentos de tratabilidade posteriores seriam empregados os contaminantes de interesse disponíveis comercialmente, por corresponderem à forma encontrada em situa es reais, optou-se nesta etapa pela utiliza o dos contaminantes nas formas de Padrão Analítico – PA e de Produto Comercial – PC. Assim, 12 amostras de 100 mL de água ultrapura foram fortificadas com 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos, sendo 6 amostras com Padrão Analítico – PA (descritos no item 4.2.1) de DIU e DCF e outras 6 com Produto Comercial – PC de DIU (produto Herburon, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentra o 500  $\text{g L}^{-1}$  e DCF (Laboratório SEM, comprimidos de 50  $\text{mg L}^{-1}$ , lote L966808).

As amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose com porosidade média de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, foram submetidas à Extra o em Fase Sólida – SPE (*Solid Phase Extraction*), em cartuchos compostos por seringas plásticas preenchidas com sílica C18 ODS (marca Fuji Silysia Chemical LTD).

Os cartuchos foram montados dispondo-se de 4 membranas de porosidade média de 1,2  $\mu\text{m}$  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 a passagem de amostra pela sílica, operando 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  $\text{mL min}^{-1}$ .

Para a extra o de 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 eluidos em 4 mL de metanol, seguidos por 4 mL de acetonitrila para posterior secagem, conforme exemplificado na Figura 10.

Figura 10 - Representação das etapas envolvidas na SPE



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

A secagem do eluato foi realizada em rotavapor – RV e temperatura de 40 °C conforme a metodologia de Pimenta (2019) e Kawata (2019).

Após a extração em fase sólida e secagem, os analitos (uma amostra de PA e uma de PC) foram ressuspensos em 1 mL de soluções com 10, 50 e 100% (v v<sup>-1</sup>) de acetonitrila em água ultrapura e 10, 50 e 100% (v v<sup>-1</sup>) de metanol em água ultrapura e assim 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 dos mesmos.

Após a seleção da melhor solução de ressuspensão, todas as amostras foram preparadas de acordo com as condições definidas a partir deste teste, filtradas em membrana 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 °C, para posterior análise no UPLC-PDA.

#### 4.2.3 Experimento A3 – Validação do Método Quantitativo Para Análise de DIU e DCF

A validação do método quantitativo dos compostos de interesse foi realizada de acordo com as diretrizes da ANVISA (2003) e do INMETRO (2016), em relação aos parâmetros: Linearidade, Limite de Detecção – LD, Limite de Quantificação – LQ, Precisão, Exatidão, Efeito Matriz – EM, Especificidade e Seletividade.

#### 4.2.3.1 Linearidade

Para a avaliação da linearidade foram elaboradas três curvas analíticas de calibração contendo DIU e DCF com concentrações variando de 1,25  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para tanto, massas secas dos padrões foram pesadas em balança analítica (MS204S/A04, marca 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: 1,25; 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:

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

Em que:

$R^2$  = Coeficiente de determinação;

$SQ_{res}$  = Soma dos quadrados dos resíduos;

$SQ_{tot}$  = Soma total dos quadrados;

A partir dos valores do coeficiente de determinação –  $R^2$ , foi determinado o coeficiente de correlação linear –  $r$ , utilizado para indicar o quanto a reta está adequada ao modelo matemático apresentado na Equação 3. De acordo com as recomendações da ANVISA (2003), foram considerados satisfatórios valores de  $r$  superiores a 0,99.

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

Em que:

$r$  = Coeficiente de correlação;

#### 4.2.3.2 Limites de detecção – LD e quantificação – LQ

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

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

Em que:

LD = Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

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

IC = Inclinação média das curvas;

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

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

Em que:

LQ = Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );

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

IC = Inclinação média das curvas;

#### 4.2.3.3 Precisão e exatidão

De acordo com ANVISA (2003), em métodos analíticos visando a determinação de compostos específicos, a precisão é considerada a capacidade do método de produzir resultados aproximados em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta pode ser determinada por precisão intra-corrída e inter-corrída, que representam a repetibilidade e precisão intermediária, respectivamente (MELO, 2017), podendo ser expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação.

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

Para tanto, amostras de 100 mL de água ultrapura, água tratada, água desclorada com 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<sup>-1</sup> em acetonitrila, de modo a se obter amostras com concentrações de analito de 0,5; 1,0 e 5,0 ppb. Assim, 100 mL de água ultrapura (branco) e das amostras fortificadas foram preparadas de acordo com a condição selecionada de ressuspensão (descrita no Item 5.1.2), 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).

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

Em que:

REC = Porcentagem de recuperação;

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

$C_t$  = Concentração teórica.

A precisão intermediária (precisão inter-corrída) consiste na verificação da concordância entre os resultados gerados pelo método na mesma instrumentação em dois dias distintos, com analistas diferentes. Nesse trabalho, as curvas analíticas foram preparadas por

dois analistas diferentes, visto que o UPLC–PDA possui injetor automático, e a variação de analista não acarretaria a variação dos dados (ANVISA, 2003).

Os valores de DPR (Equação 7) foram calculados em relação às porcentagens de recuperação obtidas intra-corrída e inter-corrídas. A ANVISA (2003) estabelece o valor máximo de 5% para o DPR, no entanto, Montagner *et al.*, (2014), em seu estudo de validação, utilizou águas de estudo fortificadas com 150 e 1000 ng L<sup>-1</sup> e admitiu DPR de até 20% para concentrações baixas. Isso pôde ser verificado através da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; MONTAGNER *et al.*, 2014), na qual foi possível calcular qual o máximo desvio padrão aceitável em função da concentração do analito, como apresenta a Equação 8.

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

Em que:

DPR = Desvio Padrão Relativo (%);

DP = Desvio Padrão;

CMD = concentração média determinada.

$$DRP < 2^{(1-0,5 \log C)} \times 0,67 \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

C = Concentração do analito expressa em fração decimal.

A exatidão é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro (padrão de referência). A exatidão é calculada como a porcentagem de recuperação da concentração conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (ANVISA, 2003). Sendo assim, o método foi considerado preciso se os valores de DPR resultassem inferiores a 20% (Equação 7), conforme recomendado por Montagner *et al.*, (2014), e exato para recuperações na faixa de 70 a 130% (Equação 6), seguindo critério de ANVISA (2003).

#### 4.2.3.4 Efeito matriz – EM

O EM foi avaliado comparando-se a curva de calibração padrão, elaborada de acordo com o Item 4.2.3.1, com curvas preparadas com amostras de matrizes de água tratada desclorada

com solução de 0,22 N de tiosulfato de sódio e água bruta do Rio Tibagi, de modo a verificar a influência dos componentes da matriz na detecção e quantificação dos analitos.

Para isso, volumes de 500 mL das duas matrizes foram fortificadas com padrões de DIU e DCF nas concentrações de 10,0; 20,0; 100,0; 250,0 e 500,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Todas as curvas de calibração foram analisadas em triplicata, as respostas médias dos picos foram dispostas em gráficos de dispersão, com ajuste linear, conforme Equação 1. O cálculo do EM foi realizado a partir da comparação dos valores de coeficientes angulares das curvas nas matrizes de água tratada desclorada e água superficial com a curva composta por solvente, de forma a verificar o realce ou supressão dos valores das áreas respostas, obtidas de cada respectiva curva, conforme Equação 9.

$$EM (\%) = \left( \frac{IC_{CM} \times 100.}{IC_{CS}} \right) - 100 \quad \text{Equação 9}$$

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

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

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

#### 4.2.4 Método cromatográfico quantitativo de análise de MC-LR

Para a detecção e quantificação de Microcistinas - MCs foi utilizado o método implementado e validado por Yamashita *et al.*, (2017). Para tanto, foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência com Detector Por Arranjo de Diodos – UPLC-PDA, Acquity H-Class da Waters. As análises foram realizadas com volume de injeção de 6  $\mu\text{L}$ , monitoramento

no comprimento de onda de 238 nm, empregando a coluna C18 (Acquity UPLC HSS C18 1,8 µm, 2,1x100 mm), separação cromatográfica de modo isocrático, tendo como fase móvel água ultrapura acidificada com 0,1% de ácido fosfórico:acetonitrila (68:32, v v<sup>-1</sup>), vazão de 0,3 mL min<sup>-1</sup> e tempo de corrida de 6,5 min. Os valores de LD e o LQ para este método foram de 4,5 e 15 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 4.3 FASE B – BIODEGRADAÇÃO

#### 4.3.1 Cepas Bacterianas e Condições de Cultivo

As 8 cepas de bactérias utilizadas nesta fase da pesquisa, relacionadas na Tabela 8, cedidas pelo Professor Moacir Rossi Forim da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, foram mantidas em refrigeração a 4 °C em Caldo Nutriente sólido (Extrato de Carne 1%, Extrato de Levedura 2%, Peptona de Caseína 5%, Cloreto de Sódio 5% e Ágar 2% para solidificação) com pH ajustado em  $6,8 \pm 0,2$ .

Tabela 8 - Bactérias utilizadas no experimento de biodegradação

<b>Bactéria</b>	<b>Código</b>
<i>Pseudomonas putida</i>	1A
<i>Empedobacter brevis</i>	1B
<i>Enterobacter cloacae</i>	2D
<i>Burkholderia gladioli</i>	2G
<i>Serratia marcescens</i>	5F
<i>Sphingobacterium multivorum</i>	7.5N3
<i>Pseudomonas sp.</i>	21.5DNX
<i>Stenotrophomonas maltophila</i>	91.2N2

Fonte: Autor (2020)

Para a utilização nos experimentos, as cepas foram ativadas, incubando-se em Caldo Nutriente líquido autoclavado a 121 °C por 20 minutos, e colocando-se no Shaker (Nova Técnica, Modelo: NT714) a 30 °C, sob agitação de 100 RPM por 24 horas.

#### 4.3.2 Condições de Cultivo de *Microcystis sp.* TAC95 e Preparo de Extrato com Microcistina LR – MC-LR

O extrato de MC-LR utilizado no experimento foi produzido a partir da cepa da cianobactéria *Microcystis sp.* TAC95, cedida pelo Prof. Dr. Ken-Ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy, Meijo University Nagoya* – Aichi – Japão. Esta cepa foi selecionada por caracterizar-se pela produção predominante de MC-LR em elevadas concentrações.

A cepa foi mantida no laboratório, por meio de inoculações quinzenais, a 10% (v v<sup>-1</sup>) em meio ASM-1 estéril (autoclavado a 121°C por 20 minutos), em triplicata em tubos de ensaio de 22 mL com 10 mL de meio e em duplicata em erlenmeyers de 125 mL com 20 mL de meio, em estufa incubadora BOD a 25°C, iluminação de 35 µE m<sup>-2</sup> s<sup>-2</sup>, fotoperíodo de 12 h d<sup>-1</sup> e agitação manual diária.

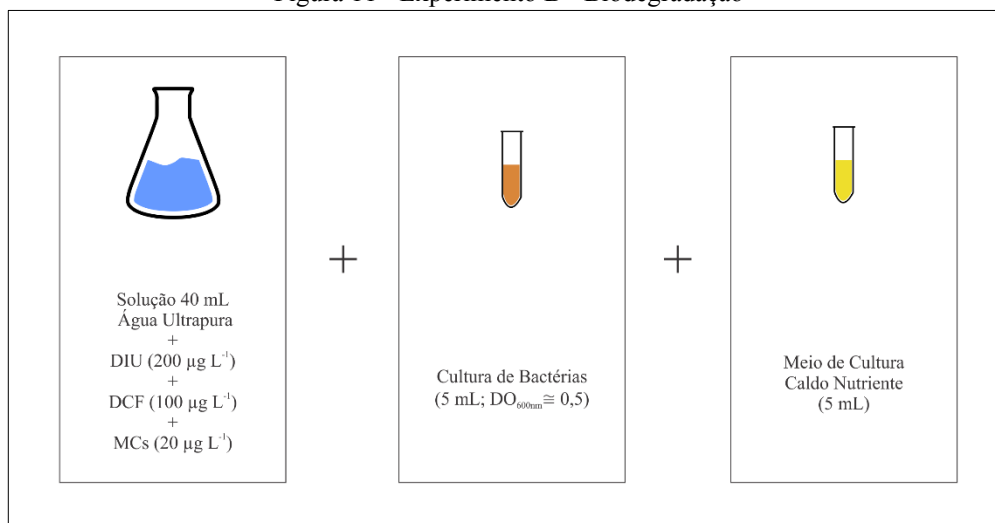
Para os experimentos, a cepa TAC95 foi inoculada a 10% (v v<sup>-1</sup>) em meio ASM-1, sob as mesmas condições de cultivo descritas acima e aeração contínua, de forma sucessiva e com volumes gradualmente crescentes, até a obtenção de volume final de 20 L com densidade aproximada de 1x10<sup>7</sup> cél mL<sup>-1</sup>. Em seguida, a cultura foi centrifugada a 1521 G por 20 minutos para obtenção de biovolume concentrado. O biovolume foi, então, liofilizado, macerado e ressuspenso em água ultrapura e submetido a três ciclos de congelamento/descongelamento para a obtenção do extrato de TAC95 com MC-LR. Na sequência, o extrato foi filtrado em membrana de fibra de vidro com 1,2 µm de porosidade média e em membrana de éster de celulose com 0,45 µm de porosidade média, e armazenada a -20°C até o momento do uso.

#### 4.3.3 Condições Experimentais de Biodegradação

Para avaliar a capacidade das bactérias na biodegradação dos contaminantes, empregaram-se as condições experimentais definidas por Kuriama *et al.*, (2012), no qual foram avaliadas diferentes condições e microrganismos em relação à degradação de MCs totais.

Assim, adicionou-se 40 mL de solução preparada com água ultrapura fortificada com os contaminantes de interesse (com concentrações de: DIU 200 µg L<sup>-1</sup>, DCF 100 µg L<sup>-1</sup> e MCs 20 µg L<sup>-1</sup>) em frascos de vidro com capacidade de 250 mL, acrescidos de 5 mL de cultura (com densidade óptica – DO<sub>600nm</sub> ≅ 0,5) de cada bactéria a ser avaliada (*Pseudomonas putida* – 1A, *Empedobacter brevis* - 1B, *Enterobacter cloacae* - 2D, *Burkholderia gladioli* - 2G, *Serratia marcescens* - 5F, *Sphingobacterium multivorum*- 7.5N3, *Pseudomonas sp.* - 21.5DNX, *Stenotrophomonas maltophilia* - 91.2N2) e mais 5 mL de meio líquido (Caldo Nutriente). O procedimento adotado para a biodegradação é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Experimento B - Biodegradação



Fonte: Autor (2021)

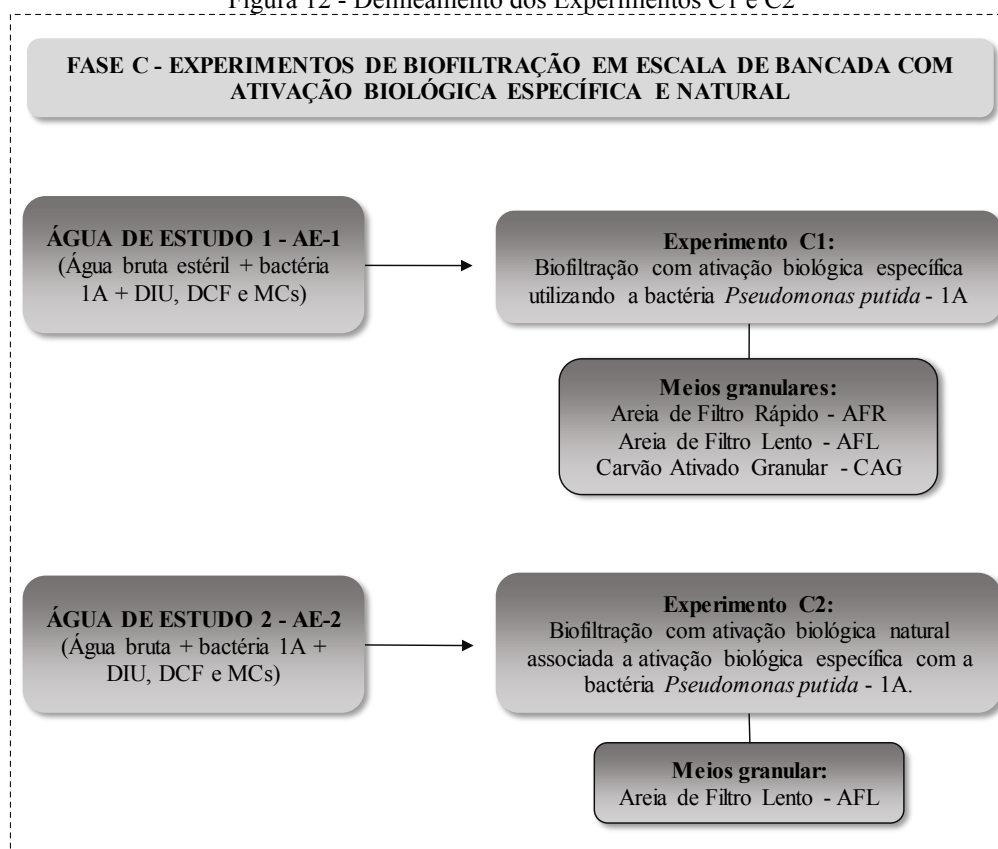
Posteriormente, as misturas (contaminantes, bactéria e meio) foram mantidas no Shaker (Modelo: NT714, Nova Técnica) a 30 °C, sob agitação de 100 RPM por 96 horas. Nos tempos 0 e 96 h, foram coletadas amostras de 1,5 mL e imediatamente filtradas em membrana de PVDF com porosidade média de 0,22 µm e armazenadas em *vials*, com septo de camada dupla e tampa roscável, em freezer a -20 °C, para posterior análise no UPLC-PDA.

O objetivo deste experimento foi selecionar a cepa de bactéria com maior capacidade de degradação dos contaminantes de interesse, para ser empregada no experimento posterior de biofiltração com ativação biológica específica.

#### 4.4 FASE C – EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA APLICADO AO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS

Na Figura 12 é apresentado o delineamento empregado nos Experimentos C1 e C2 em função do desenvolvimento da pesquisa.

Figura 12 - Delineamento dos Experimentos C1 e C2



Fonte: Autor (2020)

#### 4.4.1 Águas de Estudo – AEs e Ativação Biológica

São apresentadas a seguir as Águas de Estudo – AEs utilizadas nos experimentos C1 e C2:

- **Água de estudo 1 – AE-1**, utilizada no Experimento C1: água bruta do rio Tibagi, coletada na entrada da ETA ou na Unidade de captação de água bruta, diluída com água filtrada (sem cloro) da mesma ETA quando necessário, de forma a ajustar a turbidez para o valor máximo de 20 uT, autoclavado a 121°C por 20 minutos, adicionada de cultura de bactéria *Pseudomonas putida* - 1A ( $DO_{600nm} \cong 0,164$ ) na proporção de 10% ( $v v^{-1}$ ) e, separadamente, de solução de contaminantes a fim de resultar, após mistura, nas seguintes concentrações: DIU: 1000  $\mu g L^{-1}$ ; DCF: 100  $\mu g L^{-1}$ ; MCs: 50  $\mu g L^{-1}$ .
- **Água de estudo 2 – AE-2**, utilizada no Experimento C2: corresponde à mesma água de estudo AE-1, porém sem ser submetida ao processo de esterilização (autoclavagem a 121 °C por 20 minutos) de forma a preservar os microrganismos presentes na própria água bruta do rio Tibagi.

O ajuste no valor de turbidez teve como objetivo manter as características físicas das AEs ao longo do tempo, evitando assim que interferências relacionadas à rápida colmatção e interrupção da operação para lavagem do meio granular prejudicassem a avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes de interesse.

As concentrações dos contaminantes de interesse foram adotadas de modo a simular uma situação de contaminação extrema de água bruta do manancial, com proporções de 11 vezes para DIU e 50 vezes para MCs considerando o valor máximo estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº. 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Esta legislação não apresenta valor máximo permitido para DCF e, após revisão bibliográfica, optou-se por adotar a concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (PIMENTA, 2019).

A ativação biológica do meio granular foi condicionada à forma de alimentação dos sistemas, sendo empregados os seguintes modos de ativação:

- **Ativação biológica específica com bactéria *Pseudomonas putida* - 1A (Experimento C1):** alimentação diária com AE-1 mantendo-se 2/3 do volume de AE-1 no recipiente de acondicionamento, a fim de facilitar a adaptação das bactérias no meio e promover sua imobilização no meio granular;
- **Ativação biológica natural e específica com bactéria *Pseudomonas putida* – 1A (Experimento C2):** alimentação com as AE-2 a cada 3 dias mantendo-se 2/3 do volume de água de estudo no recipiente de acondicionamento, a fim de facilitar a adaptação das bactérias no meio e promover sua imobilização no meio granular.

A cepa de bactéria *Pseudomonas putida* – 1A utilizada na Fase C foi mantida e ativada conforme descrito no item 4.3.1. O extrato de MC-LR aplicado no pré-tratamento na Fase C foi produzido a partir da cepa de *Microcystis sp.* TAC 95, conforme a metodologia e condições de cultivo descritos no item 4.3.2.

#### 4.4.2 Experimentos de Biofiltração Aplicados ao Pré-Tratamento de Águas

- **Experimento C1:** teve como objetivo avaliar o desempenho da biofiltração com ativação biológica específica utilizando-se a bactéria *Pseudomonas putida* - 1A (selecionada pelos resultados obtidos no item 5.2) em relação à remoção dos contaminantes DIU, DCF e MC-LR, empregando três tipos de materiais granulares (Areia de Filtro Lento – AFL, Areia de Filtro Rápido – AFR e Carvão Ativado Granular – CAG).
- **Experimento C2:** teve como objetivo avaliar comparativamente o desempenho da biofiltração com ativação biológica natural associada à específica utilizando-se a bactéria

*Pseudomonas putida* - 1A, em relação à remoção dos contaminantes DIU, DCF e MCs, empregando-se a areia de filtro lento como material granular.

#### 4.4.3 Caracterização Físico-Química dos Afluentes e Efluentes ao Sistema de Biofiltração

A caracterização físico-química dos afluentes e efluentes ao sistema de biofiltração foi realizada segundo os parâmetros relacionados na Tabela 9.

As águas utilizadas no preparo das AEs foram caracterizadas após cada coleta, realizadas no período de 18/05/2020 a 03/08/2020, para os parâmetros: pH, turbidez, condutividade elétrica, absorvância – Abs<sub>254</sub>, cor aparente, cor verdadeira e alcalinidade.

Já os efluentes dos filtros foram monitorados diariamente para os parâmetros: pH, turbidez, temperatura e oxigênio dissolvido – OD e 2 vezes por semana para os parâmetros: condutividade elétrica, Abs<sub>254</sub>, cor aparente, cor verdadeira e alcalinidade. Também foi monitorado com frequência diária a perda de carga no meio granular de cada filtro. A frequência do monitoramento do sistema de biofiltração está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização físico-química dos afluentes e efluentes e frequência de monitoramento dos filtros

Parâmetro	Método	Referência do método	Equipamento utilizado (modelo/marca)	Frequência de monitoramento
pH	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup> (*)	pHmetro DM-2P/Digimed	Diária
Temperatura (°C)	Termômetro de mercúrio	2550 (*)	Multiparâmetros HQ40d/HACH	
Turbidez (uT)	Nefelométrico	2130 (*)	Turbidímetro 2100Q/HACH	
OD (mg L <sup>-1</sup> )	Eletrométrico	4500-O G (*)	Multiparâmetros HQ40d/HACH	
Perda de carga (cm)	Métrico visual	-	-	
Condutividade elétrica (µS cm <sup>-1</sup> )	Potenciométrico	2510 (*)	Multiparâmetros HQ40d/HACH	2x/semana
Abs <sub>254nm</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	5910 (*)	Espectrofotômetro Aquamate/Thermo	
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico	2120 (*)	Espectrofotômetro Nanocolor VIS/MN	
Cor verdadeira (uH)				
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	2320 (*)	pHmetro DM-2P/Digimed e Dispensador Dosimat plus 876/Metrohm	
Contaminantes DIU, DCF e MCs (µg.L <sup>-1</sup> )	Cromatográfico	-	UPLC-PDA (Waters)	Semanal

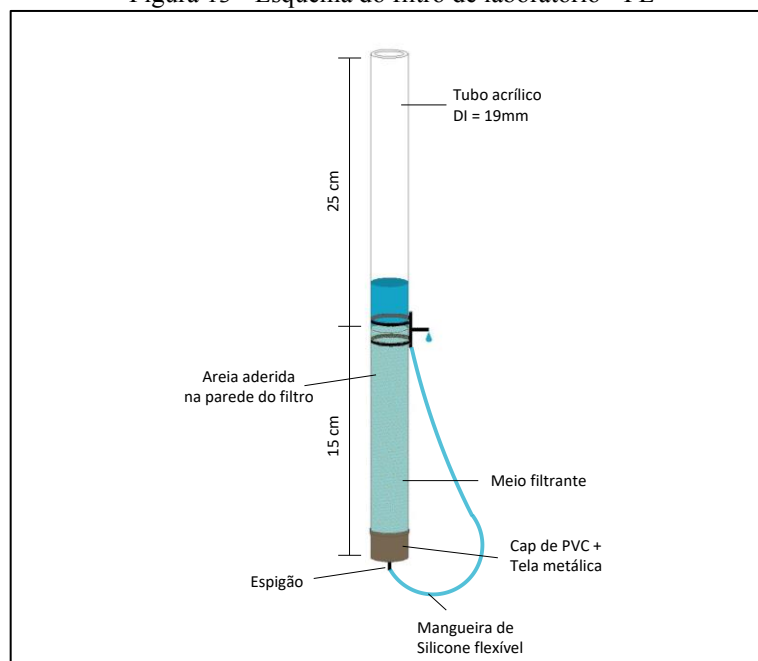
(\*) APHA; AWWA; WEF (2017)

Fonte: Autor (2020)

#### 4.4.4 Sistema de Biofiltração

Para os experimentos de biofiltração em escala de bancada, foram utilizados filtros de laboratório – FLs (Figura 13), construídos em tubos de acrílico transparente, com diâmetro externo de 25 mm e interno aproximado de 19 mm, comprimento total de 40 cm, com um CAP de PVC soldável DN 25 na parte inferior, com saída em espigão e mangueira flexível de silicone, e ponto de coleta posicionado a 16 cm acima do fundo do filtro. Para evitar a formação de zonas de escoamento preferencial junto a parede interna dos filtros, foi aplicada uma camada de areia de granulometria fina na superfície interna dos mesmos, aderida com cola de elevada resistência. Também foi utilizada uma tela metálica na base de saída dos filtros para evitar a perda de material granular (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011; ROSA, 2017).

Figura 13 - Esquema do filtro de laboratório - FL



Fonte: Adaptado de Di Bernardo; Dantas e Voltan (2011)

##### 4.4.4.1 Materiais granulares

Os materiais granulares Areia de Filtro Lento – AFL e Areia de Filtro Rápido – AFR utilizados neste estudo foram previamente preparados por Rosa (2017), cujo procedimento é apresentado a seguir.

#### 4.4.4.1.1 Areia de filtro lento – AFL

Para a composição da AFL foram utilizados 2 kg de areia de granulometria grossa, 5 kg de areia de granulometria média e 3 kg de areia de granulometria fina. As areias foram previamente lavadas e secas em estufa a 105 °C por 24h e, posteriormente, peneiradas e separadas nas seguintes granulometrias: 1,18; 0,84; 0,59; 0,42; 0,297; 0,25; 0,15 e 0,074 mm.

A composição da AFL foi baseada na curva granulométrica proposta por Di Bernardo, Brandão e Heller (1999) apresentada na Tabela 10. Além disso foram utilizadas as seguintes características: tamanho efetivo de 0,15 a 0,25 mm e coeficiente de desuniformidade de 2,0 a 5,0 (MELO, 2008; SÁ; BORGES; BRANDÃO, 2006; SALATI, 2010).

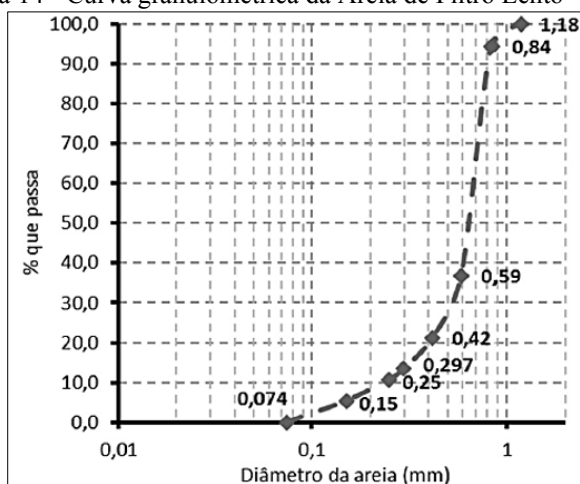
Tabela 10 - Composição granulométrica proposta para Areia de Filtro Lento - AFL

Abertura da Peneira (mm)	Massa Retida (g)	Massa que Passa (g)	% que passa
0,074	50	0	0,0
0,150	50	50	5,0
0,250	20	100	10,0
0,297	80	120	12,0
0,420	150	200	20,0
0,590	550	350	35,0
0,840	100	900	90,0
1,180	0	1000	100,0

Fonte: Di Bernardo; Brandão e Heller (1999)

Após a composição de 1 kg de AFL, esta foi lavada e seca em estufa a 105°C por 24h e classificada por peneiramento, resultando na curva granulométrica apresentada na Figura 14, com características descritas na Tabela 11.

Figura 14 - Curva granulométrica da Areia de Filtro Lento – AFL



Fonte: Rosa (2017)

Tabela 11 - Características granulométricas da Areia de Filtro Lento - AFL

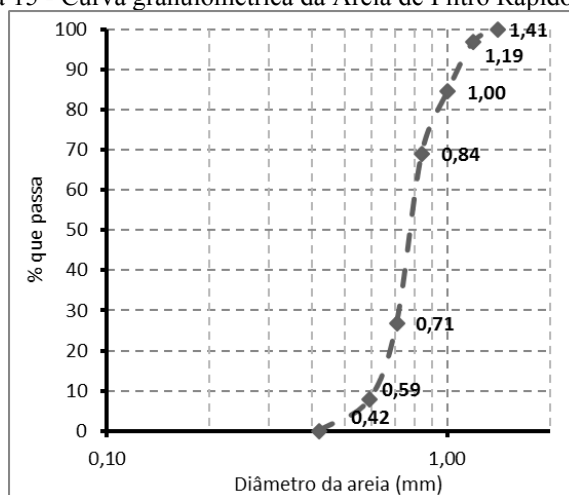
Parâmetros	Valor
Tamanho dos grãos (mm)	0,074 – 1,18
Diâmetro efetivo ( $d_{10}$ em mm)	0,25
Coefficiente de uniformidade ( $d_{60}/d_{10}$ )	2,89

Fonte: Rosa (2017)

#### 4.4.4.1.2 Areia de filtro rápido – AFR

Considerando as características da AFR descendente empregada no tratamento por ciclo completo (DI BERNARDO; MATSUMOTO, 1989), foi composto o material granular cuja curva e características granulométricas apresentam-se, respectivamente, na Figura 15 e Tabela 12.

Figura 15 - Curva granulométrica da Areia de Filtro Rápido – AFR



Fonte: Rosa (2017)

Tabela 12 - Características granulométricas da Areia de Filtro Rápido – AFR

Parâmetros	Valor
Tamanho dos grãos (mm)	0,42 – 1,41
Diâmetro efetivo ( $d_{10}$ em mm)	0,60
Coefficiente de uniformidade ( $d_{60}/d_{10}$ )	1,31

Fonte: Rosa (2017)

Para utilização nos FLs deste experimento, os materiais granulares AFL e AFR preparados por Rosa (2017) foram previamente lavados em solução de hipoclorito de sódio 2% e secos em estufa a 105°C por 24h.

#### 4.4.4.1.3 Carvão ativado granular – CAG

O Carvão Ativado Granular - CAG, denominado CAG5, utilizado nos experimentos de biofiltração, foi selecionado por Francisco (2016) em relação à capacidade de adsorção de MCs e por Pimenta (2019) entre um dos melhores em relação a capacidade de adsorção de DCF. Este CAG é de procedência nacional, proveniente de material vegetal (endocarpo de coco) e possui NI de 976 mg g<sup>-1</sup>, IAM de 190 mg g<sup>-1</sup> e granulometria entre 0,8 e 1,1 mm (FRANCISCO, 2016; KAWAHIGASHI, 2012).

Os valores da área de superfície específica de *Brunauer, Emmett and Teller* – BET e distribuição de volume específico em função do tamanho dos poros do CAG são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Área de superfície específica (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho dos poros do CAG

Parâmetros de caracterização dos poros		CAG 5
Área de superfície específica (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Microporos	717,1 (88%)
	Mesoporos	101,1 (12%)
	Total	818,2 (100%)
Volume específico em função do tamanho dos poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Microporo primário (<0,8 nm)	0,035 (8%)
	Microporo secundário (0,8 a 2 nm)	0,288 (67%)
	Mesoporo (2 a 50 nm)	0,106 (25%)
	Total	0,429 (100%)

Fonte: Francisco (2016)

#### 4.4.4.2 Condições e parâmetros operacionais

Cada filtro de laboratório – FL foi preenchido com 12,5 mL de material granular úmido, correspondendo a 5 cm de espessura do meio granular. Todos os materiais granulares foram previamente autoclavados a 121°C por 20 minutos.

Os filtros foram operados com escoamento descendente, e vazão total de alimentação de 0,29 mL min<sup>-1</sup> (417,6 mL d<sup>-1</sup>), correspondendo à taxa de filtração de 1,62 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e tempo de contato de 20 minutos.

A solução de contaminantes foi preparada a partir da adição de produtos comerciais de DIU e DCF e de extrato de MCs em água bruta da ETA Tibagi esterilizada. Esta foi encaminhada ao topo de cada FL por meio de uma bomba peristáltica de 12 canais (IP-N 12 ISM 947C, Ismatec), com vazão de 0,06 mL min<sup>-1</sup> por canal, correspondente a 20% da vazão total de alimentação de cada FL, de forma que após composição, resultasse nas seguintes concentrações: DIU: 1000 µg L<sup>-1</sup>, DCF: 100 µg L<sup>-1</sup> e MCs: 50 µg L<sup>-1</sup>.

Além da solução de contaminantes, cada filtro foi alimentado com água bruta estéril e adição de cultura de bactéria 1A (Fase Experimental C1) e água bruta natural com adição de cultura de bactéria 1A (Fase Experimental C2) com uma vazão de 0,23 mL min<sup>-1</sup>, correspondente a 80% da vazão total de alimentação de cada FL por meio de bomba peristáltica de 8 canais (Minipuls Evolution com 2 cabeçotes MF4, Gilson).

As águas de alimentação foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar com capacidade volumétrica de 4 L, mantidos sob agitação constante por meio de agitadores magnéticos, abastecidos diariamente com 1/3 do volume (Experimento C1), a cada 3 dias com 1/3 do volume (Experimento C2).

Para todos os filtros, o meio granular foi lavado a cada incremento de perda de carga de 33 cm. A lavagem foi realizada com aplicação de água ultrapura por 10 minutos no sentido ascensional, promovendo expansão média de 10% do material granular, com vazão constante de 190 mL min<sup>-1</sup>, controlada por bomba peristáltica de 4 canais (Minipuls Evolution com cabeçote MF4, Gilson).

Considerando a qualidade dos efluentes e a concentração residual dos contaminantes após o pré-tratamento aplicado, adotou-se como critério de maturação para os filtros com AFR e AFL para cada tipo de ativação biológica empregada nas Fases Experimentais C1 e C2, a ocorrência de remoção percentual mínima de 95% da concentração teórica inicial de pelo menos um dos contaminantes de interesse.

Assim, para avaliar a condição de maturação dos filtros e a qualidade dos efluentes em relação aos limites estabelecidos no Anexo XX, da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), foram definidos os valores limites apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Concentrações residuais limites estabelecidos segundo o critério de maturação e legislação vigente

Contaminante	Valor limite - Critério de maturação (µg L <sup>-1</sup> ) <sup>(*)</sup>	Valor limite - Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 (BRASIL, 2017) (µg L <sup>-1</sup> )
Diuron	50	90
Diclofenaco	5	-
Microcistina - LR	2,5	1,0

(\*) atendimento a pelo menos um dos contaminantes

Fonte: Autor (2020)

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA – FTIR/ATR

A análise de espectroscopia de infravermelho associada ao sensor de reflectância total atenuada - ATR foi realizada em espectrofotômetro Frontier - FTIR da PerkinElmer (EUA), que utiliza um cristal de diamante com suporte de seleneto de zinco, tendo como objetivo observar a intensidade da resposta dos microrganismos aderidos aos materiais granulares.

Uma alíquota de cada um dos meios granulares (AFR e AFL) coletados após 84 dias de operação dos filtros com ativação específica e ativação associada, foi depositada sobre o cristal, no qual foi aplicado torque de 35 N com o braço articulado. Para evitar a influência dos contaminantes, utilizou-se como background os materiais granulares submersos na água de estudo. O espectro foi adquirido na resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e foram realizadas 32 varreduras na faixa de espectro entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FASE A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES DE INTERESSE

#### 5.1.1 Experimento A1 – Implementação do Método Cromatográfico Quantitativo Para Análise de DIU e DFC.

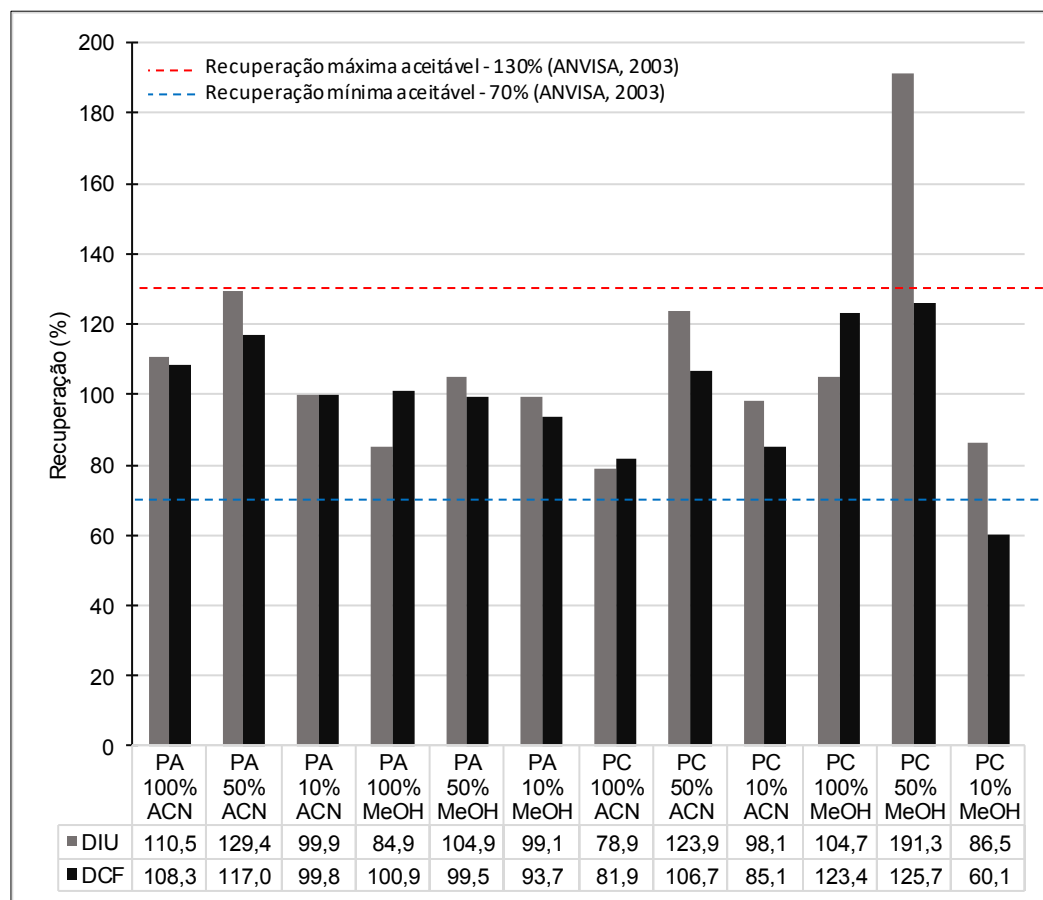
Esta etapa do trabalho consistiu em uma fase preliminar de implementação das condições operacionais que foram empregadas no Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência com detector de arranjo de diodos – UPLC-PDA para detecção e quantificação dos compostos de interesse.

É importante ressaltar que a Fase Experimental A e B foram realizadas em parceria com o trabalho de doutorado da aluna Emily Giany Assunção, vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, sob a mesma orientação, e por este motivo compartilham parcialmente dos mesmos dados.

#### 5.1.2 Experimento A2 – Determinação das Condições de Preparo de Amostras

Para determinar a condição de ressuspensão de amostra mais adequada, foi realizado a secagem das amostras em rotavapor a uma temperatura de 40°C para o banho maria (PIMENTA, 2019; KAWATA, 2019) e foram testados dois solventes (acetonitrila - ACN e metanol - MeOH) em três diferentes proporções (10, 50 e 100% (v v<sup>-1</sup>) de solvente em água ultrapura) na solução de ressuspensão. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos no experimento.

Figura 16 - Recuperação dos contaminantes Diuron - DIU e Diclofenaco - DCF com diferentes solventes e proporções na solução de ressuspensão



Legenda: PA: padrão analítico; PC: produto comercial; ACN: acetonitrila; MeOH: metanol  
Fonte: Autor (2020)

Para as três proporções de ACN avaliadas, todos os analitos do padrão analítico - PA e produto comercial - PC apresentaram porcentagens de recuperação que atenderam a ANVISA (2003), apresentando valores entre 70 e 130%. Já para o MeOH, nem todas as amostras atenderam aos limites estabelecido, resultando em valores de 191,3% para DIU no PC 50% e 60,1% para DCF no PC 10% MeOH. A variação na porcentagem de recuperação para os diferentes solventes 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 ACN demonstrou ser o solvente adequado para ressuspensão.

Entretanto, para selecionar a proporção de ACN ideal na solução de ressuspensão, visto que todas as proporções atenderam aos limites estabelecidos pela ANVISA (2003), levou-se em consideração a que apresentou menor interferência na linha de base e melhor resolução do pico cromatográfico. Dessa forma, optou-se pela ressuspensão em acetonitrila 50% (v v<sup>-1</sup>), no preparo das amostras em todas as fases experimentais subsequentes desta pesquisa.

Assim sendo, para realizar o preparo de amostras, inicialmente, as mesmas foram filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , 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 grau HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura.

Em seguida, após a passagem de um dado volume específico das amostras de água, realizada sob vácuo (pressão de 100 a 300 mm Hg, em bomba modelo TE-058, Marca Tecnal), com vazão de cerca de 10  $\text{mL min}^{-1}$ , os compostos adsorvidos foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila e o conteúdo foi seco em rotavapor a 40°C e ressuspensas com 1 mL de acetonitrila em água ultrapura 50% ( $v v^{-1}$ ), filtradas em membranas de PVDF, com porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$  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 Quantitativo para Análise de DIU e DCF

#### 5.1.3.1 Linearidade

Com base nas curvas analíticas elaboradas e analisadas em triplicata, os picos dos cromatogramas de cada uma delas foram integrados para obtenção das áreas. Estas foram plotadas em relação as suas concentrações correspondentes, resultando em equações ajustadas e valores de coeficiente determinação –  $R^2$ , como apresenta as Figura 17 e Figura 18.

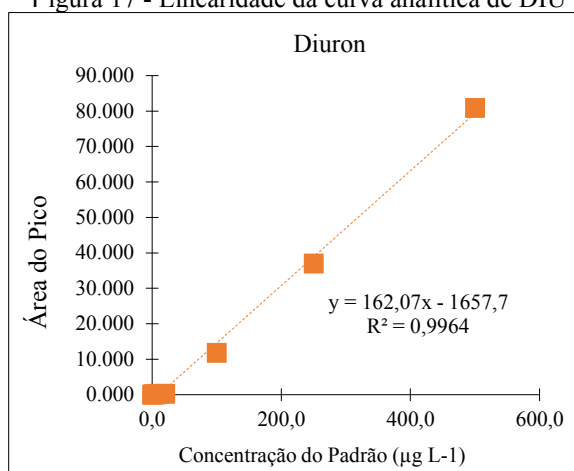
Segundo o INMETRO (2016), quanto maior a inclinação da curva, maior sua sensibilidade. Dessa forma, o coeficiente angular/inclinação –  $a$  (Equação 1) da curva analítica ajustada, indica indiretamente a sensibilidade do método. Logo, verificou-se a seguinte ordem decrescente de sensibilidade para os compostos analisados: DIU ( $a = 162,07$ ) e DCF ( $a = 29,885$ ). Tais valores de inclinação da curva demonstraram que o DIU apresenta maior sensibilidade ao método que o fármaco DCF.

Além de avaliar a sensibilidade do método, de acordo com ANVISA (2003) deve ser determinado o coeficiente de correlação –  $r$  (Equação 3), em que o valor mínimo estabelecido para este parâmetro é de 0,99. Para tanto, utilizando-se os coeficientes de determinação –  $R^2$  (Equação 2), obtidos para as curvas analíticas ajustadas, foram calculados valores de  $r$  de 0,9981 e 0,9989 para DIU e DCF, respectivamente, atendendo ao parâmetro da ANVISA (2003).

Desta forma, considerando as curvas analíticas no intervalo de concentrações variando de 1,25 a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos contaminantes DIU e DCF, bem como os valores de coeficiente de

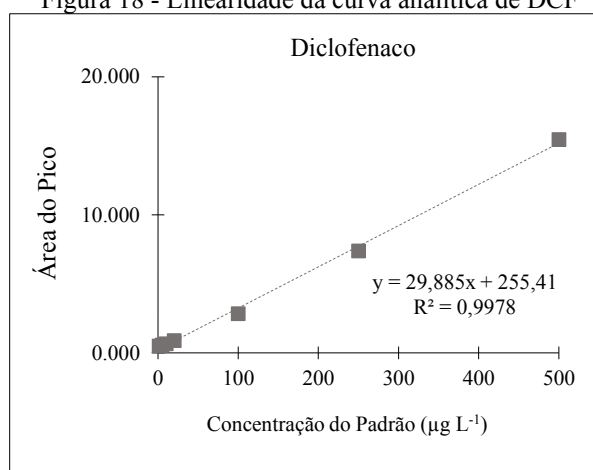
correlação – r, pode-se considerar que o método apresenta linearidade satisfatória, indicando que os resultados obtidos são diretamente proporcionais às respectivas concentrações dos analitos presentes nas amostras.

Figura 17 - Linearidade da curva analítica de DIU



Fonte: Autor (2020)

Figura 18 - Linearidade da curva analítica de DCF



Fonte: Autor (2020)

### 5.1.3.2 Limites de detecção – LD e de quantificação – LQ

Os valores de LD e LQ apresentaram variação de acordo com o método de preparo da amostra. Para amostras que foram analisadas sem extração em SPE os valores de LD e LQ são obtidos com os dados da própria curva de calibração. Já para as amostras que foram extraídas por SPE, concentradas, secas e ressuspensas, os valores de LD e LQ devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC empregado para cada amostra, resultando em valores inferiores, conforme as Tabela 15 e Tabela 16.

Tabela 15 - Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise para DIU e DCF

Composto	LD curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )				
		FC = 500x	FC = 250x	FC = 150x	FC = 50x	FC = 10x
DIU	1,88	3,77	7,54	12,56	37,69	188,44
DCF	4,28	8,56	17,12	28,52	85,61	428,06

FC – Fator de Concentração

Fonte: Autor (2020)

De acordo com a Tabela 15, o valor de LD da curva analítica para o agrotóxico DIU ( $1,88 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi inferior ao obtido para o fármaco DCF ( $4,28 \mu\text{g L}^{-1}$ ), indicando assim, como discutido no Item 5.1.3.1, que o método apresenta maior sensibilidade para o herbicida.

Devido aos baixos níveis de contaminantes em matrizes ambientais, como mananciais para abastecimento, deve-se realizar a concentração de amostras e, posteriormente, considerar o FC empregado. Dessa forma, previamente, foram determinados os LDs para FC de 10, 50, 150, 250 e 500 vezes, uma vez que, geralmente, são utilizados estes volumes para o preparo de amostras. Para estes FCs e os compostos avaliados, observou-se valores de LD com concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ , no qual o FC de 500 vezes, apresenta LD para DIU e DCF de 3,77 e 8,56  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente. Novamente, o menor valor de LD é observado para o agrotóxico quando comparado ao fármaco.

Em relação as concentrações de LQ, similarmente aos valores de LD da curva analítica, o herbicida demonstrou maior sensibilidade que o fármaco, apresentando valor de 6,28 para DIU, enquanto os valores de LQ do fármaco DCF foi de  $14,27 \mu\text{g L}^{-1}$ , conforme apresentado na Tabela 16.

Os LQ obtidos para o FC de 500x foram consideravelmente reduzidos, apresentando valor de  $12,56 \text{ng L}^{-1}$  para DIU e  $28,54 \text{ng L}^{-1}$  para DCF. Estas concentrações foram satisfatórias para o estudo proposto, uma vez que para DIU se mostra inferior ao valor máximo permitido, estabelecido pelo Anexo XX, da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que possibilita avaliar a qualidade da água em relação ao padrão de potabilidade regulamentado. Como não há legislação que estabeleça valores máximos permitidos para DCF, o valor obtido foi considerado aceitável.

Tabela 16 - Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise para DIU e DCF

Composto	LQ curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )				
		FC = 500x	FC = 250x	FC = 150x	FC = 50x	FC = 10x
DIU	6,28	12,56	25,13	41,88	125,63	628,13
DCF	14,27	28,54	57,08	95,13	285,38	1426,88

FC – Fator de Concentração

Fonte: Autor (2020)

Os valores de LDs e LQs observados em outros trabalhos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho, uma vez que Pimenta (2019), desenvolveu método para detecção e quantificação de DIU e DCF em águas, utilizando UPLC-MS/MS e intervalo similar de concentrações, apresentando LD de 1,66 e 7,07  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LQ de 5,52 e 23,57  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, para estes compostos. Para DCF, Rigobello (2012), analisou por HPLC com detecção no ultravioleta – UV e extração em fase sólida, e encontrou limites de: LD de 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , LQ de 3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que Wille *et al.*, (2010) utilizando LC-MS/MS observaram valor de LQ de 13,75  $\mu\text{g L}^{-1}$ , próximo ao encontrado neste trabalho de 14,27  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.1.3.3 Precisão e exatidão

Considerando as curvas analíticas empregadas no Item 5.1.3.1 foram calculados os valores de Desvio Padrão Relativo – DPR intra-corrída, para análises realizadas no mesmo dia e inter-corrídas, para análises feitas em dias distintos. Além disso, foram verificadas as precisões da recuperação de três diferentes matrizes (água ultrapura - AU, água tratada – AT e água bruta do rio Tibagi – AB) em três diferentes níveis de concentração de amostras (0,5; 1,0 e 5,0 ppb) preparadas com Padrão Analítico – PA e Produto Comercial – PC de DIU e DCF, sendo estas extraídas em SPE, concentradas 100 vezes, secas e ressuspensas, para posterior análise em UPLC-PDA. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intra-corrída e inter-corrídas)

<b>Desvio Padrão Relativo – DPR (%)</b>					
<b>Amostra</b>		<b>Diuron</b>		<b>Diclofenaco</b>	
		<b>Intra</b>	<b>Inter</b>	<b>Intra</b>	<b>Inter</b>
Curva PA		15,35	7,24	3,87	18,71
PA	Água ultrapura	0,59	3,94	5,05	8,13
	Água filtrada	1,02	6,64	2,54	8,80
	Água bruta	1,16	3,76	1,77	11,93
PC	Água ultrapura	0,31	5,66	2,87	9,77
	Água filtrada	3,22	4,98	0,45	10,40
	Água bruta	2,38	5,58	5,05	9,92
Média PA		0,92	4,78	3,12	9,62
Média PC		1,97	5,41	2,79	10,03
Média Geral		1,45	5,09	2,95	9,82

Legenda: PA: Padrão analítico; PC: Produto comercial

Fonte: Autor (2020)

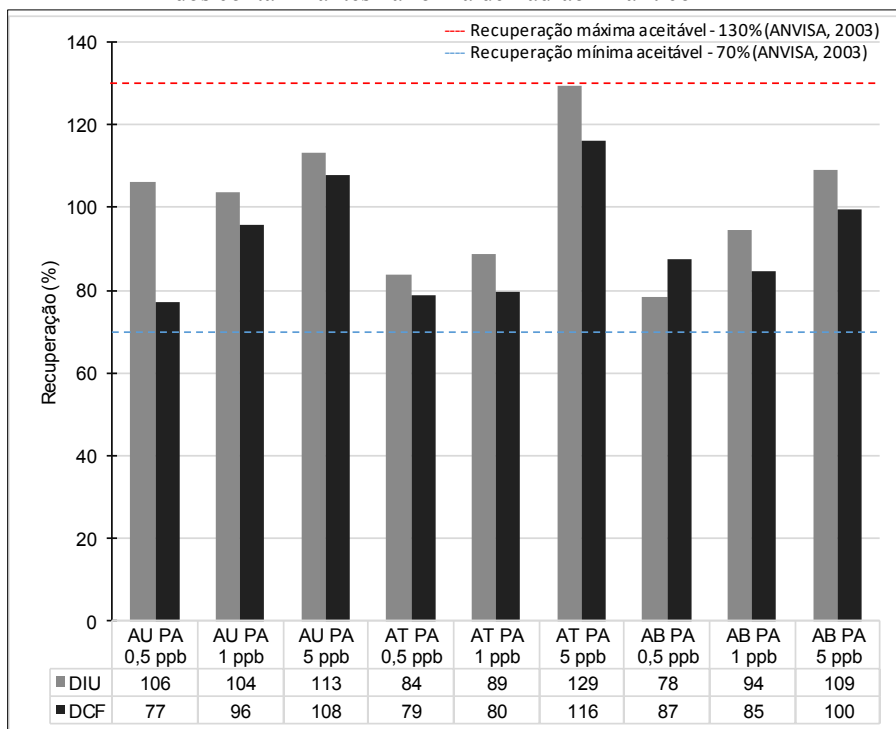
Os valores médios de DPR intra-corrída e inter-corrídas obtidos pela curva com padrão analítico - PA resultaram em valores superiores ao limite recomendado pela ANVISA (2003) de 5% para os analitos de interesse, com exceção do DPR intra-corrída para DCF (3,87%).

Montagner *et al.*, (2014), observou valores de DPR intra-corrída de até 23%, indicando que valores menores que 20% de DPR são aceitáveis. Segundo USEPA (2006), a variação das respostas de área dos picos das concentrações testadas tende a ser maior para curvas analíticas com concentrações mínimas baixas, como a deste trabalho ( $1,25 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Isso pôde ser verificado através da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; MONTAGNER *et al.*, 2014).). Segundo a equação de Horwitz, os valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF poderiam apresentar valores de até 29,32%. Portanto, valores calculados a partir da curva analítica para a precisão intra-corrída e inter-corrídas para DIU (15,35 e 7,24 %) e DCF (3,87 e 18,71 %) foram inferiores ao determinado pela equação de Horwitz.

Já para os valores de DPR calculados para as amostras extraídas em SPE, pode-se verificar na Tabela 17 que os valores de intra-corrída foram inferiores aos 5% recomendados por ANVISA (2003) resultando em valores médios de 1,45% para DIU e 2,95% para DCF, enquanto os de inter-corrídas foram superiores ao 5% recomentado, com valores de 5,09 para DIU e 9,82 para DCF. Entretanto, estes valores ainda são inferiores ao determinado pela equação de Horwitz, indicando que para as amostras extraídas em SPE, o método para detecção dos compostos de interesse também pode ser considerado preciso.

Para avaliação da exatidão do método, a ANVISA (2003) indica que amostras extraídas em SPE devem apresentar faixa de recuperação de 70 a 130% para métodos cromatográficos. Assim, foram testadas amostras de três diferentes matrizes (água ultrapura - AU, água tratada - AT e água bruta do rio Tibagi - AB) em três níveis de concentração (0,5; 1,0 e 5,0 ppb) com uso de Padrão Analítico- PA e Produto Comercial - PC de DIU e DCF, conforme as Figura 19 e Figura 20.

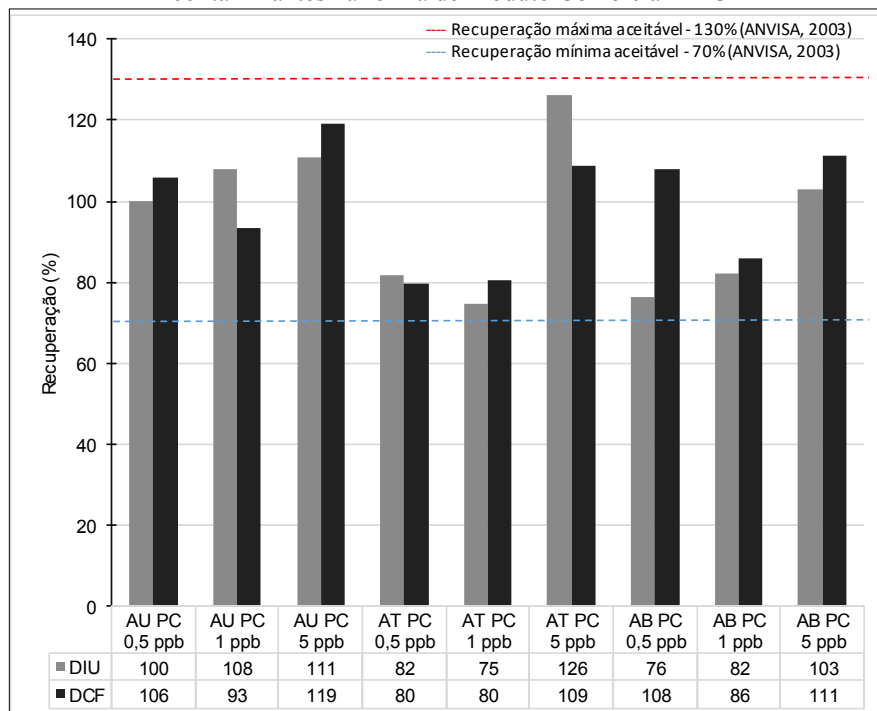
Figura 19 - Recuperação de Diuron - DIU e Diclofenaco – DCF nas concentrações 0,5; 1,0 e 5,0 ppb com uso dos contaminantes na forma de Padrão Analítico- PA



Legenda: AU: água ultrapura; AT: água tratada; AB: água bruta do rio Tibagi; PA: padrão analítico.

Fonte: Autor (2020)

Figura 20 - Recuperação de Diuron - DIU e Diclofenaco - DCF nas concentrações 0,5; 1,0 e 5,0 ppb com uso dos contaminantes na forma de Produto Comercial – PC



Legenda: AU: água ultrapura; AT: água tratada; AB: água bruta do rio Tibagi; PC: produto comercial.

Fonte: Autor (2020)

Para ambos os compostos, as porcentagens de recuperação obtidas com uso de PA e PC foram satisfatórias, atendendo a ANVISA (2003). Para o DIU, as melhores porcentagens de recuperação ocorreram nas concentrações de 1ppb com PA e 0,5ppb com o PC, com recuperações de 104 e 100% respectivamente. Já para o DCF, as concentrações de 5ppb com PA e 0,5ppb com PC foram as que obtiveram melhores recuperações, sendo 100 e 106% respectivamente.

Köck-Schulmeyer *et al.*, (2019) no desenvolvimento de métodos para análise de agrotóxicos em águas marinhas, estando entre eles o DIU, observou uma recuperação de 95%, tendo como base o processo de SPE empregado neste trabalho. Do mesmo modo, Wille *et al.*, (2010) analisou DCF em águas marinhas e verificou recuperação média 101%. Assim sendo, de modo geral, para os contaminantes de interesse, os resultados obtidos para precisão e exatidão condizem com os encontrados na literatura.

Considerando que os valores de DPR obtidos foram menores que o determinado pela equação de Howitz (29,32%), as recomendações de Montagner *et al.*, (2014) foram atendidas e os valores de DPR foram inferiores a 20% e que as porcentagens de recuperação foram superiores a 70% e inferiores a 130%, enquadrando-se assim aos critérios de ANVISA (2003), o método implementado foi considerado preciso e exato.

#### 5.1.3.4 Efeito matriz – EM

Os resultados referentes ao efeito matriz – EM podem ser observados na Tabela 18 e na Figura 21. Para os compostos DIU e DCF, observou-se à ocorrência de realce dos valores de áreas para as matrizes de água tratada – AT e água bruta do rio Tibagi – AB, uma vez que 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 29 e 39 para DIU e valores de 4 e 2 para DCF, para águas tratada e bruta, respectivamente.

Tabela 18 - Efeito matriz e modelos matemáticos que representam as curvas analíticas de DIU e DCF em diferentes matrizes

Composto	Solvente		Água Tratada			Água Bruta		
	Equação	R <sup>2</sup>	EM	Equação	R <sup>2</sup>	EM	Equação	R <sup>2</sup>
DIU	$y = 128,8x - 2734,3$	0,995	29	$y = 166,66x - 2698,2$	0,9951	39	$y = 178,48x - 3298,7$	0,9923
DCF	$y = 27,764x - 284,43$	0,992	4	$y = 29,01x - 440,17$	0,9967	2	$y = 28,441x - 423,88$	0,9926

EM – Efeito Matriz

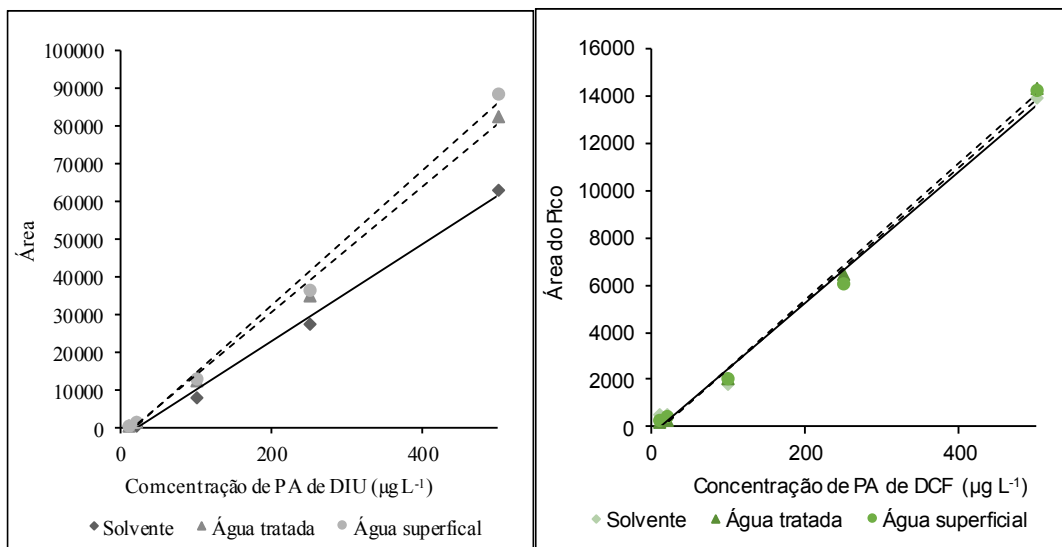
Fonte: Autor (2020)

O EM visa determinar o nível de supressão ou de realce durante as análises cromatográficas provocado por diferentes matrizes. Esse efeito varia de amostra para a amostra, de composto para composto e pode depender da concentração do analito e da razão da concentração matriz/analito. Durante a realização das análises em UPLC-MS/MS, o EM é tipicamente causado pela interferência dos componentes da matriz, que podem coeluir com os analitos, havendo competição durante o processo de ionização, causando supressão do sinal (MONTAGNER *et al.*, 2014; CALDAS *et al.*, 2016; PIMENTA, 2019). Já na utilização do UPLC-PDA, os analitos são avaliados em um determinado tempo e comprimento de onda, sem possível definição de transições e quebras das moléculas para quantificação, assim, um interferente com resposta similar ao analito de interesse pode aumentar absorção de radiação de comprimento de onda específico e causar realce no sinal.

Não foram encontrados trabalhos que relatam o EM utilizando PDA. Os dados encontrados na literatura utilizando UPLC-MS/MS relatam resultados de supressão. Gaffney *et al.*, (2014) avaliou o EM de DCF em águas para consumo humano, água superficial e subterrânea e observou valores de supressão de -35 para água tratada, -71 para água superficial e -12 para água subterrânea, comparando com curva analítica composta por solvente orgânico puro (100% metanol).

Jurkevicz (2017) observou resultados de EM que apresentaram supressão, ao analisar o DIU utilizando também como matrizes a água tratada e água bruta, porém com uma curva de solvente em água/metanol com a proporção de 90:10, apresentando valores de supressão de -15 para água tratada e -39 para água bruta.

Montagner *et al.*, (2014) diz que efeitos de supressão e realce podem ser minimizados com a adoção de uma etapa de limpeza do cartucho SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e eluição dos analitos, a fim de remover possíveis interferentes.

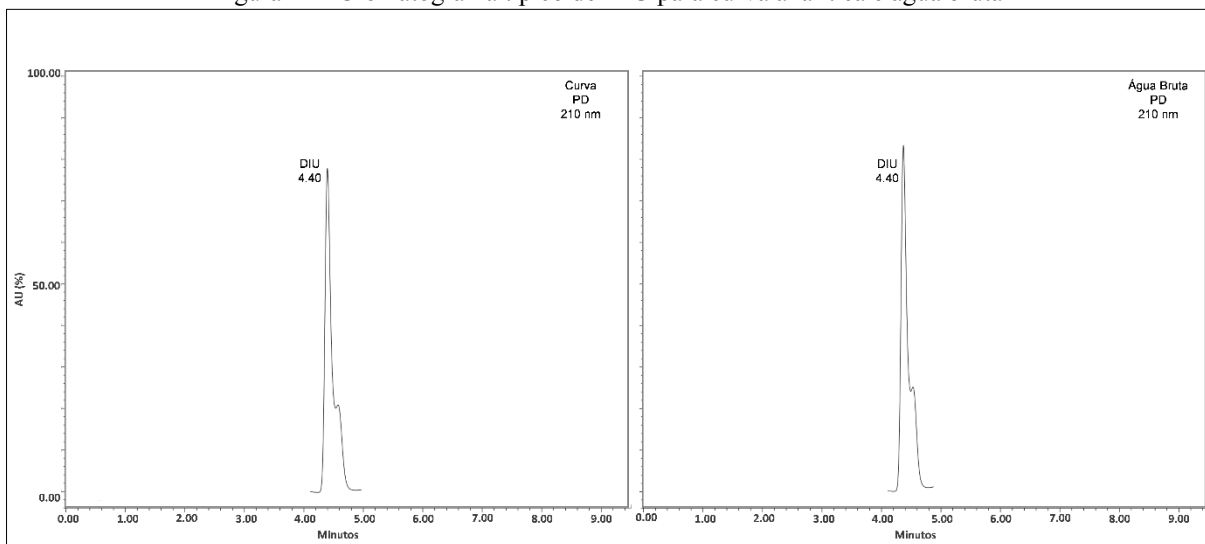


Fonte: Autor (2020)

### 5.1.3.5 Especificidade/ seletividade

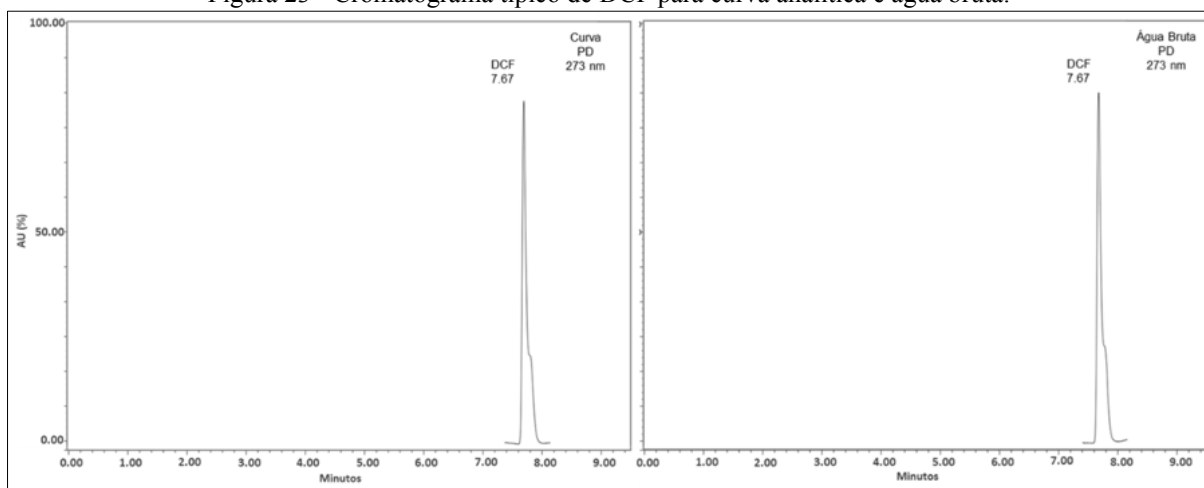
As Figura 22 e Figura 23 apresentam os cromatogramas típicos dos contaminantes DIU e DCF para curva analítica e para água bruta do rio Tibagi, respectivamente, com 500 µg L<sup>-1</sup> dos compostos em ambas.

Figura 22 - Cromatograma típico de DIU para curva analítica e água bruta



Fonte: Autor (2020)

Figura 23 - Cromatograma típico de DCF para curva analítica e água bruta.



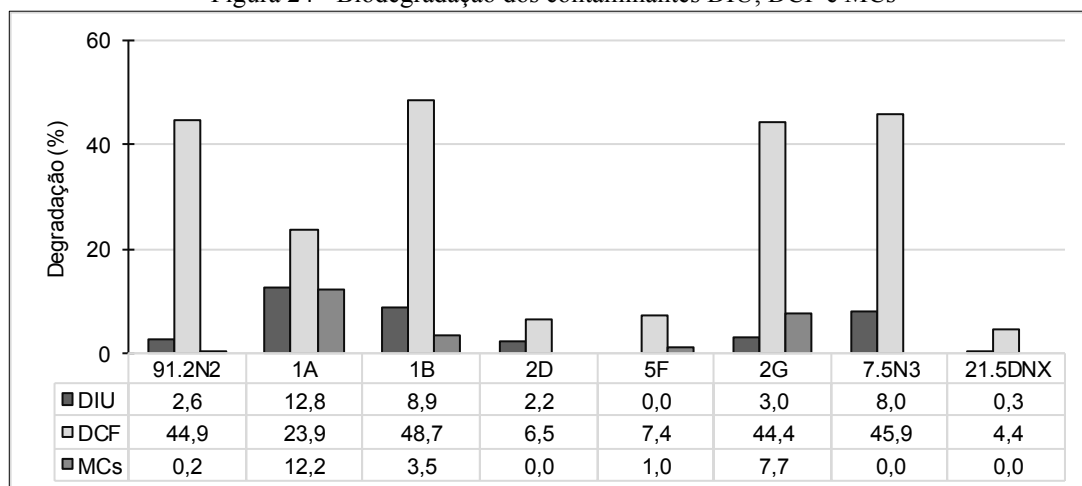
Fonte: Autor (2020)

De modo geral, pode-se observar que para a água bruta, os picos são maiores e a linha de base apresenta mais ruído, evidenciando a presença de outros compostos nesta matriz. Entretanto, as leituras dos brancos não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de retenção de DIU (4,40 minutos) e DCF (7,67 minutos), 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. Sendo assim, o método foi considerado específico/seletivo para DIU e DCF.

## 5.2 FASE B – BIODEGRADAÇÃO

Os resultados do experimento de biodegradação para os contaminantes DIU, DCF e MCs pelas bactérias *Stenotrophomonas maltophila* - 91.2N2, *Pseudomonas putida* - 1A, *Empedobacter brevis* - 1B, *Enterobacter cloacae* - 2D, *Serratia marcencens* - 5F, *Burkholderia gladioli* - 2G, *Sphingobacterium multivorum*- 7.5N3 e *Pseudomonas sp.* - 21.5DNX estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Biodegradação dos contaminantes DIU, DCF e MCs



Fonte: Autor (2020)

Observa-se que apenas a bactéria 1A apresentou capacidade de degradação expressiva (superior a 10%) para DIU e MCs, removendo 12,8% e 12,2% respectivamente. Já para DCF, com exceção da 2D, 21,5DNX e 5F as demais bactérias foram capazes de degradar com porcentagens variando de 23,9 a 48,7%.

De modo geral, a bactéria 21.5DNX foi a que apresentou os menores valores de degradação, seguido da 2D, e 5F, enquanto os maiores valores de degradação foram observados na 1A para os contaminantes DIU e MCs, e pela 1B para DCF.

No estudo de Moreira *et al.*, (2018) foi avaliado a biodegradação da DCF (com concentração inicial de  $34 \mu\text{M} = 10,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando a cepa bacteriana *Labrys portucalensis*. Ao adicionar acetato de sódio (5,9 mM) no início do experimento, observou-se biotransformação de 70% de DCF em 30 dias. Já com adição de acetato de sódio (5,9 mM) periódica (nos dias 6, 10, 15, 20 e 24) observou-se degradação completa em 25 dias, os resultados foram superiores ao observados no presente estudo, no entanto, Moreira *et al.*, (2018) avaliou o resultado após 25/30 dias, sendo que neste trabalho foi avaliado após 96 h.

Kuriama *et al.*, (2012) observou resultados similares em um estudo onde foi avaliado o potencial de degradação de MCs por bactérias probióticas, diferentes cepas de leveduras, kefir de água e a bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* – B9, com a última apresentando maior capacidade de degradação (entre 95 e 98%) de MCs com concentração inicial de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , também com 96 h de incubação.

Considerando o desempenho potencial da bactéria 1A em degradar todos os contaminantes, em especial o DIU e as MCs de forma mais expressiva do que as demais bactérias, apesar da eficiência de degradação de DCF corresponder a aproximadamente 50% da

obtida pela bactéria de melhor desempenho, esta foi selecionada para ser aplicada na Fase Experimental C de biofiltração com ativação específica.

### 5.3 FASE C – EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA APLICADO AO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS

#### 5.3.1 Experimento C1 – Biofiltração Com Ativação Biológica Específica Com Bactéria *Pseudomonas Putida* – 1a

##### 5.3.1.1 Caracterização físico-química das águas brutas – ABS

Durante o período de experimento, foram realizadas 7 coletas de água bruta - AB e água filtrada. Os dados de caracterização físico-química das ABs ajustadas/diluídas são apresentados resumidamente na Tabela 19 e de forma detalhada no Apêndice I.

Tabela 19 - Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas / diluídas / Experimento C1

Parâmetro	Valor Mínimo	Valor Médio	Valor Máximo	Mediana
<b>Turbidez (uT)</b>	10,70	13,05 ±2,22	16,30	11,87
<b>pH</b>	6,50	7,02 ±0,27	7,29	7,14
<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	15	20 ± 3	23	20
<b>Cor Aparente (uH)</b>	202	211 ± 8	221	212
<b>Cor Verdadeira (uH)</b>	217	170 ± 30	216	177
<b>Condutividade Elétrica (µS cm<sup>-1</sup>)</b>	90,10	111,4 ± 20,9	135,60	98,10
<b>Abs<sub>254nm</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0,07	0,09 ± 0,02	0,11	0,08

Fonte: Autor (2020)

As características físico-químicas das águas brutas apresentaram amplitude do intervalo de valores relativamente baixa, atingindo o objetivo de manter as características físicas da água de estudo ao longo do experimento.

É importante ressaltar que a Fase C dos experimentos foi realizada em parceria com o trabalho de doutorado da aluna Emily Giany Assunção, sob a mesma orientação, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UEL, e portanto, compartilham parcialmente dos mesmos resultados.

##### 5.3.1.2 Remoção dos contaminantes de interesse

No experimento C1, os filtros foram operados por 84 dias com alimentação de forma contínua, ou seja, durante todo o tempo de operação, alimentados com AE-1 diariamente, mantendo-se 2/3 do volume no recipiente de acondicionamento afim de promover a formação de um biofilme com imobilização da bactéria 1A no meio granular.

Considerando o critério de maturação estabelecidos do Item 4.4.4.2 e os resultados obtidos no Experimento C1, pode-se observar valores residuais de MCs nos efluentes inferiores ao valor estabelecido (Tabela 14) a partir do 49º dia (Tabela 22 e Figura 27) para os filtros de areia (AFL, AFR). Assim, a avaliação de desempenho dos filtros em relação aos contaminantes de interesse foi realizada considerando que a atividade biológica/maturação foi estabelecida a partir do 49º dia de operação.

Na Tabela 20 e Figura 25, são apresentados os resultados referentes ao contaminante DIU para os filtros ativados com a bactéria 1A.

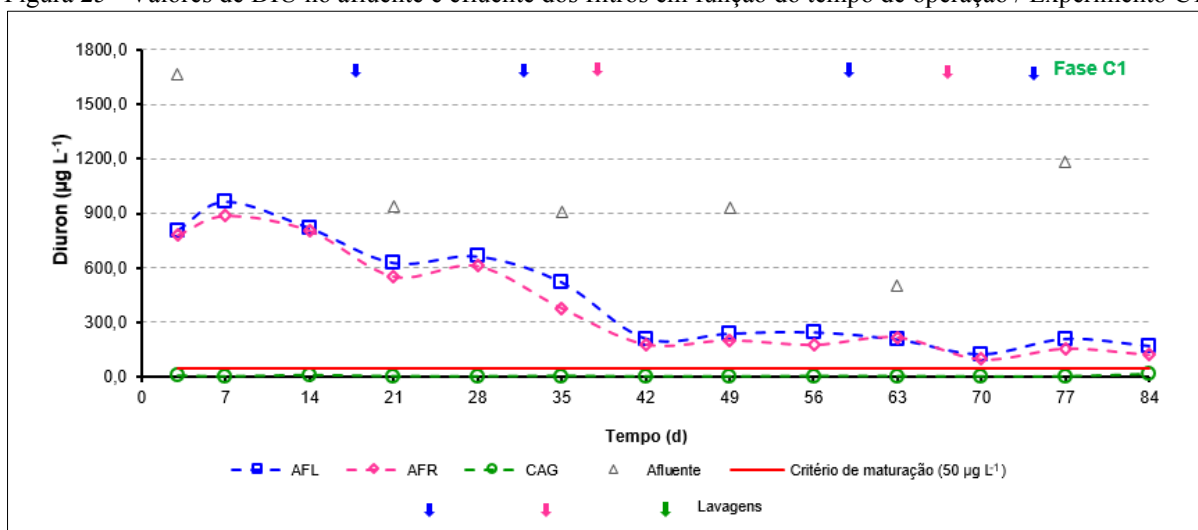
Tabela 20 - Concentração de DIU no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1

Afluente		Concentração Residual Efluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Remoção (%)		
Dia	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AFR	AFL	CAG	AFR	AFL	CAG
3	1669,4	781,8	808,3	6,2	53,2	51,6	99,6
7	-	887,3	965,9	1,5	46,8	42,1	99,9
14	-	805,5	819,1	9,1	51,8	50,9	99,5
21	939,5	553,7	627,7	2,1	41,1	33,2	99,8
28	-	611,2	663,7	1,2	34,9	29,4	99,9
35	905,2	379,7	521,6	4,3	58,1	42,4	99,5
42	-	180,4	210,9	0,7	80,1	76,7	99,9
49	928,5	202,9	238,3	0,9	78,1	74,3	99,9
56	-	177,3	245,0	3,8	80,9	73,6	99,6
63	506,3	218,7	205,5	2,6	56,8	59,4	99,5
70	-	97,1	124,3	0,7	80,8	75,4	99,9
77	1185,8	156,3	209,3	1,6	86,8	82,3	99,9
84	-	122,1	170,2	15,5	89,7	85,6	98,7
Mínima	506,3	97,1	124,3	0,7	34,9	29,4	98,5
Média	1022,5 $\pm$ 385	398,0 $\pm$ 290,7	446,9 $\pm$ 297,1	3,9 $\pm$ 4,3	64,5 $\pm$ 18,8	59,8 $\pm$ 19,4	99,7 $\pm$ 0,3
Máxima	1669,4	887,3	965,9	15,5	89,7	85,6	99,9
Mediana (*)	928,5	166,8	207,4	2,1	80,9	59,4	99,7

(\*) Mediana calculada após maturação (49º dia para MC-LR)

Fonte: Autor (2020)

Figura 25 - Valores de DIU no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Nota-se as melhores remoções do contaminante DIU foram obtidas pelo filtro com CAG, com mediana dos valores residuais de  $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando desde o terceiro dia de operação remoção superior a 99%, e manteve sua eficiência durante todo o experimento, atendendo assim o critério de maturação estabelecido (concentrações residuais inferiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e ao VMP estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM (BRASIL, 2017). A eficiência do CAG pode ser atribuída a dois fatores, sendo estes sua propriedade adsorptiva associada com a degradação biológica, promovida pelos microrganismos presentes na água de estudo que aderiram ao meio granular, formando o biofilme.

Os filtros com AFR e AFL apresentaram desempenho inferior ao CAG, não atingindo para este contaminante a condição de maturação e ao VMP estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM (BRASIL, 2017). Os maiores percentuais de remoção do DIU foram observados no filtro de CAG, seguido dos filtros de AFR e AFL, com mediana dos valores residuais de 2,1; 166,8 e  $207,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e porcentagens de remoções de 99,7; 80,9 e 59,4% respectivamente.

Falda (2020) observou resultados similares ao estudar a remoção do DIU, com filtro de CAG com ativação biológica com a bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* – B9, apresentando porcentagens de remoção superiores a 90% desde o terceiro dia de operação, e chegando a uma remoção máxima de 98,1%. As remoções do DIU observadas pelo autor em filtros de AFR e AFL, também ativados com a bactéria B9, foram de 32,9 e 64,3%, respectivamente. Pode-se observar assim, que para os filtros de CAG e AFR, este trabalho indica uma maior eficiência de ativação biológica específica com a bactéria *Pseudomonas putida* – 1A.

De forma geral, não foram encontrados na literatura outros trabalhos que investigaram a remoção do DIU pela biofiltração, porém, os resultados obtidos nesse trabalho corroboram com Di Bernardo, Brandão e Heller (1999), que afirmam que meios filtrantes como areia, pode atribuir-se exclusivamente a função de degradação biológica, causada pela formação do biofilme, uma vez que, diferente do CAG, a AFR e AFL não possuem capacidade adsortiva.

Na Tabela 21 e Figura 26 são apresentados os resultados referentes ao contaminante DCF.

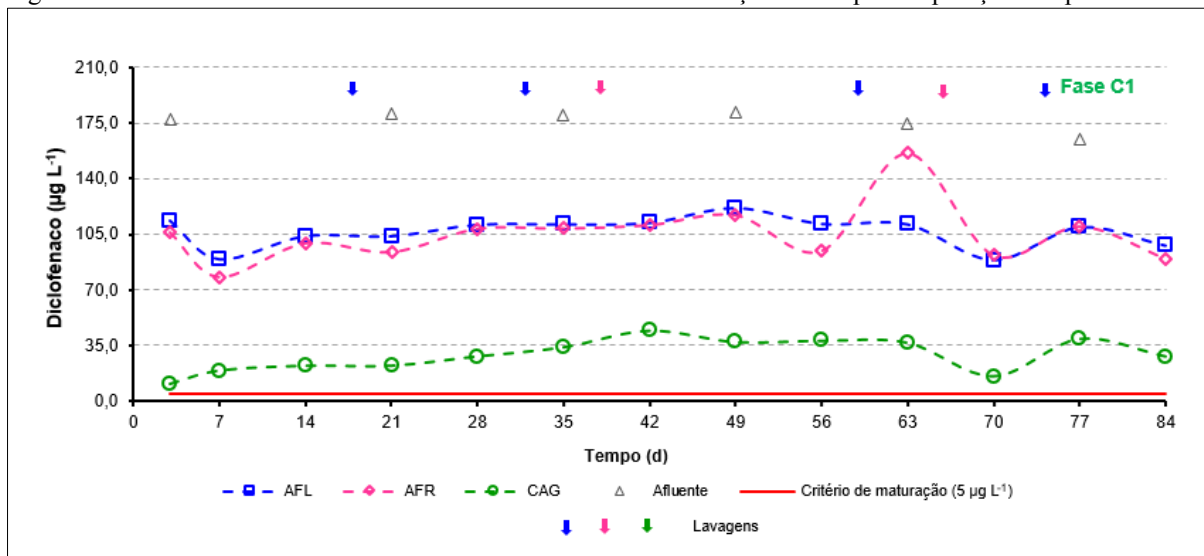
Tabela 21 - Concentração de DCF no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1

Afluente		Concentração Residual Efluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Remoção (%)		
Dia	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AFR	AFL	CAG	AFR	AFL	CAG
3	177,6	106,3	113,9	10,8	40,1	35,9	93,9
7	-	78,2	89,3	19,2	56,0	49,7	89,2
14	-	99,5	104,0	22,3	44,0	41,5	87,5
21	180,6	93,8	103,9	22,3	48,0	42,5	87,7
28	-	108,5	111,3	28,2	39,9	38,4	84,4
35	179,8	198,7	111,5	34,0	39,5	38,0	81,1
42	-	110,8	112,4	44,5	38,3	37,5	75,2
49	181,8	117,0	121,9	37,3	35,6	33,0	79,5
56	-	94,5	11,8	38,1	48,0	38,5	79,0
63	174,6	156,0	111,5	36,9	10,6	36,1	78,8
70	-	91,8	88,7	15,6	47,4	49,2	91,1
77	164,7	109,9	109,7	39,3	33,4	33,4	76,1
84	-	89,8	97,9	28,2	35,5	40,5	82,9
Mínima	164,7	78,2	88,7	10,8	10,6	33,0	75,2
Média	176,5 $\pm$ 6,3	105,0 $\pm$ 18,8	106,8 $\pm$ 9,7	29,0 $\pm$ 10,4	40,5 $\pm$ 10,9	39,5 $\pm$ 5,2	83,6 $\pm$ 5,9
Máxima	181,8	156,0	121,9	44,5	56,0	49,7	93,9
Mediana (*)	174,6	102,2	110,6	37,1	40,6	37,3	79,3

(\*) Mediana calculada após maturação (49º dia para MC-LR)

Fonte: Autor (2020)

Figura 26 - Valores de DCF no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Para o contaminante DCF, os maiores percentuais de remoção ao longo do experimento C1 foram observados no filtro com CAG, seguido do AFR e AFL com remoções de 79,3; 40,6 e 37,3% e medianas dos valores residuais de 37,1; 102,2 e 110,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Para este composto, nenhum dos filtros atingiu o critério de maturação estabelecido (de concentrações residuais inferiores a 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Vale ressaltar que não existe atualmente um VMP estabelecido para o DCF no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

Os resultados obtidos neste trabalho foram superiores aos encontrados por Fu *et al.*, (2019), que avaliaram a remoção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal por biofiltração, utilizando como material granular areia e antracito acoplado a um biofiltros de CAG, em fase de pós-tratamento. Segundo os autores, o sistema foi capaz de remover 53,4% dos contaminantes, sendo o biofiltros de CAG responsável por 48,1% das remoções.

O filtro com CAG ativados biologicamente apresentou menor desempenho comparada às obtidas por Pimenta (2019), com eficiências superior a 99% em filtro e condições operacionais similares. Os resultados podem ser um indicativo que o processo adsorptivo foi prejudicado devido a maior afinidade da bactéria em degradar os demais compostos e ao crescimento do biofilme sobre o CAG.

Segundo Simpson (2008), a junção do biofilme e do carvão ativado biologicamente - CAB é eficiente para o tratamento da água, pois possibilita a remoção de matéria orgânica e poluentes químicos da água, além de prolongar a vida útil do carvão (WANG *et al.*, 2007a, AKTAS; ÇEÇEN, 2007). No entanto, deve-se analisar uma forma de controlar o crescimento

da atividade do biofilme sobre o CAB, sendo este ainda um desafio, que pode ter influenciado na remoção de DCF nos filtros com ativações biológicas específicas

Erba *et al.*, (2012) operou filtros com características do material granular similares a desse trabalho, porém com 30 cm de espessura de areia, com concentração inicial de DCF de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentando uma remoção total de 97,4%. Neste trabalho, os filtros com 5 cm de espessura apresentaram eficiência máxima de 56% (AFR) e 49,7 (AFL), indicando que a espessura do material granular ou escala experimental desempenha um papel importante nos resultados de eficiência dos sistemas de biofiltração.

Na Tabela 22 e Figura 27 são apresentados os resultados referentes à toxina MC-LR.

Tabela 22 - Concentração de MC-LR no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C1

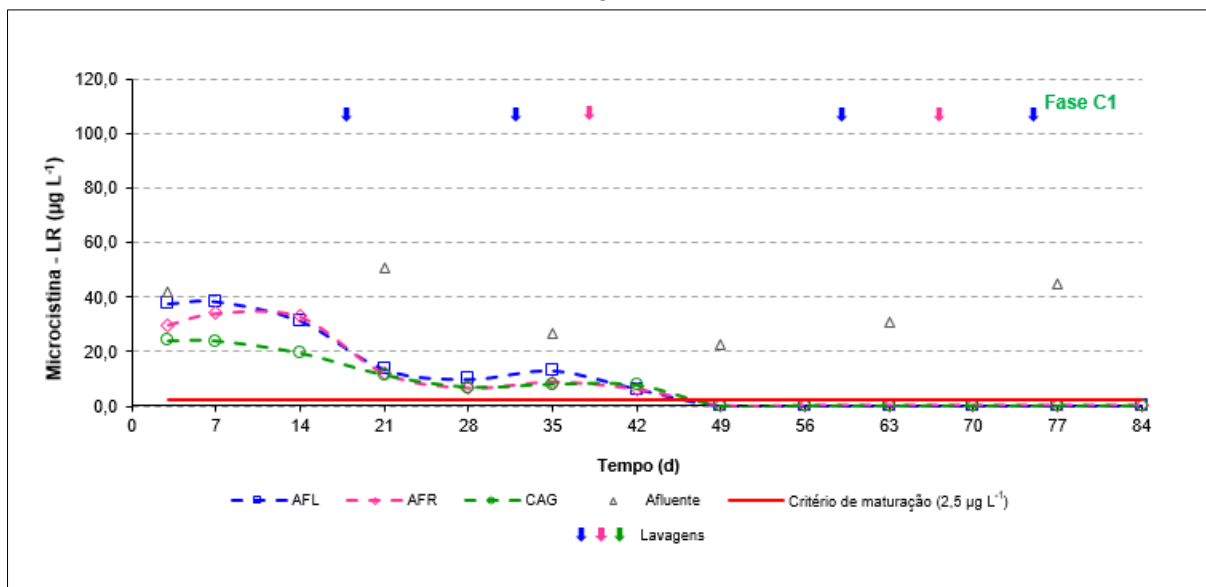
Afluente		Concentração Residual Efluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Remoção (%)		
Dia	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AFR	AFL	CAG	AFR	AFL	CAG
3	41,9	29,9	37,6	24,1	28,7	10,4	42,5
7	-	34,2	38,3	24,0	18,4	8,6	42,7
14	-	32,9	31,2	19,6	21,4	25,5	53,4
21	50,6	11,9	13,5	11,5	76,5	73,2	77,3
28	-	6,5	10,0	7,0	87,2	80,3	86,1
35	26,8	8,7	13,1	8,1	67,5	51,1	69,7
42	-	6,1	6,4	7,8	77,3	76,1	71,0
49	22,6	<LQ	<LQ	<LQ	>99,3	>99,3	>99,3
56	-	<LQ	<LQ	<LQ	>99,3	>99,3	>99,3
63	30,7	<LQ	<LQ	<LQ	>99,5	>99,5	>99,5
70	-	<LQ	<LQ	<LQ	>99,5	>99,5	>99,5
77	45,0	<LQ	<LQ	<LQ	>99,7	>99,7	>99,7
84	-	<LQ	<LQ	<LQ	>99,7	>99,7	>99,7
Mínima	22,6	<LQ	<LQ	<LQ	18,4	8,6	42,5
Média	36,3±11,2	10,1±13,3	11,6±14,7	7,9±9,3	74,9±31,7	70,9±35,4	80,0±22,4
Máxima	50,6	34,2	38,3	24,1	>99,7	>99,7	>99,7
Mediana (*)	30,7	<LQ	<LQ	<LQ	>99,5	>99,5	>99,5

(\*) Mediana calculada após maturação (49º dia para MC-LR)

LQ =  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Autor (2020)

Figura 27 - Valores de MC-LR no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação /Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Analisando os resultados, observa-se que para o Experimento C1 todos os filtros a partir do 49º dia apresentaram residuais inferiores ao VMP de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), atendendo assim tanto aos padrões de potabilidade quanto ao critério de maturação estabelecido. As medianas dos valores residuais de MC-LR foram, para todos os filtros, inferiores ao LQ de  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ , com percentuais de remoções superiores a 99,5%.

Os resultados obtidos para o experimento C1 foram superiores aos de Rosa (2017), que operou um sistema de biofiltração utilizando os mesmos meios granulares e características operacionais similares, porém com ativação específica com a bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* – B9, apresentando percentuais de remoção de 98,3% (AFR), 98,1% (AFL) e 98,7% (CAG).

Não foram encontrados na literatura trabalhos que investigaram a remoção dos contaminantes de interesse DIU, DCF e MCs por biofiltração com ativação específica com a bactéria 1A. Contudo, Kotturi, Robinson e Inniss (1991) estudaram a cinética de degradação de fenol pela bactéria *Pseudomonas putida*, considerando o organismo vantajoso para processos de tratamento de águas residuárias, observando remoções superiores a 56%.

### 5.3.1.3 Monitoramento dos parâmetros complementares

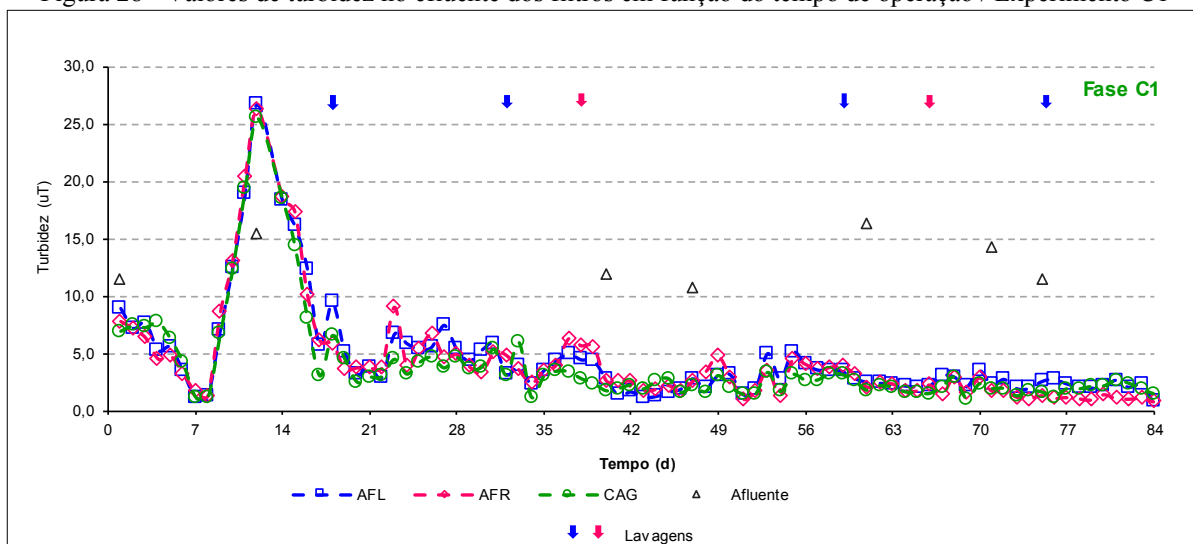
Os resultados do monitoramento dos parâmetros complementares são apresentados nas Figura 28 a Figura 36 e Tabela 23 a Tabela 30.

Tabela 23 - Valores de turbidez no afluente e efluente e percentual de remoção / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de Turbidez (uT)				Remoção média (%)
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana	
Afluente	7	10,70	13,05 ± 2,22	16,30	11,87	-
AFL	84	0,77	4,31 ± 4,41	26,23	3,31	70,2 ± 23,4
AFR	84	0,75	4,52 ± 4,27	26,67	3,11	68,2 ± 23,2
CAG	84	0,78	3,90 ± 4,12	25,57	2,64	72,5 ± 22,6

Fonte: Autor (2020)

Figura 28 - Valores de turbidez no efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Para o experimento C1, os percentuais de remoção da turbidez foram próximos para os três filtros, com médias de 70,2% para AFR, 68,2% para AFL, e apresentando o maior percentual de remoção para o CAG, com uma média de 72,5%, mostrando que assim que o tipo de material granular não exerceu uma influência expressiva na remoção da turbidez durante o período de operação.

A forma de alimentação dos filtros pode ter sido um dos fatores que contribuíram para que não houvesse uma variação expressiva nos valores de turbidez, visto que não havia a substituição total da suspensão de cultura da bactéria 1A a cada alimentação, mantendo-se sempre 2/3 do volume.

Falda (2020) observou resultados muito próximos a deste trabalho, com remoções médias de 74,1% para filtros com AFR, 75,3% para AFL e 75,9% para CAG, operando um sistema de biofiltração com ativação biológica natural. Contudo, Rosa (2017) operando um sistema de biofiltração com parâmetros operacionais similares, e ativação específica com a bactéria B9, observou remoções de turbidez superiores à deste trabalho, com médias de 86,3% para AFR, 87,2% para AFL e 85,8% para CAG.

Erba *et al.* (2012) avaliaram as capacidades de filtros ecológicos e de carvão ativado biologicamente na remoção de fármacos, e mensuraram parâmetros complementares a fim de verificar a eficiência dos filtros, entre eles a turbidez. O filtro ecológico, preenchido com pedregulho e 30 cm de areia, recebendo afluentes com valores médios de turbidez de 2 uT, apresentaram uma remoção média de 70,2%, próximo aos resultados observados neste trabalho.

A Tabela 24 apresenta o monitoramento da temperatura dos efluentes do sistema de biofiltração. Em geral, a temperatura dos efluentes dos filtros não apresentou variações expressivas ao longo do tempo do experimento, com valores médios de 20,6°C para o filtro com AFR, e de 20,5°C para AFL e CAG.

Tabela 24 - Valores de temperatura no efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valores de Temperatura (°C)			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
AFR	84	16,9	20,6 ± 1,5	23,3	20,9
AFL	84	16,8	20,5 ± 1,5	23,3	20,8
CAG	84	16,8	20,5 ± 1,5	23,3	20,8

Fonte: Autor (2020)

Na Tabela 25 e Figura 29, são apresentados os resultados de monitoramento do pH no efluente dos filtros. Pode-se observar que nos filtros ativados com a bactéria 1A, houve um acréscimo de, em média, 4% no pH em relação ao afluente, resultando nos valores médios de 7,25; 7,30 e 7,29 para AFR, AFL e CAG, respectivamente.

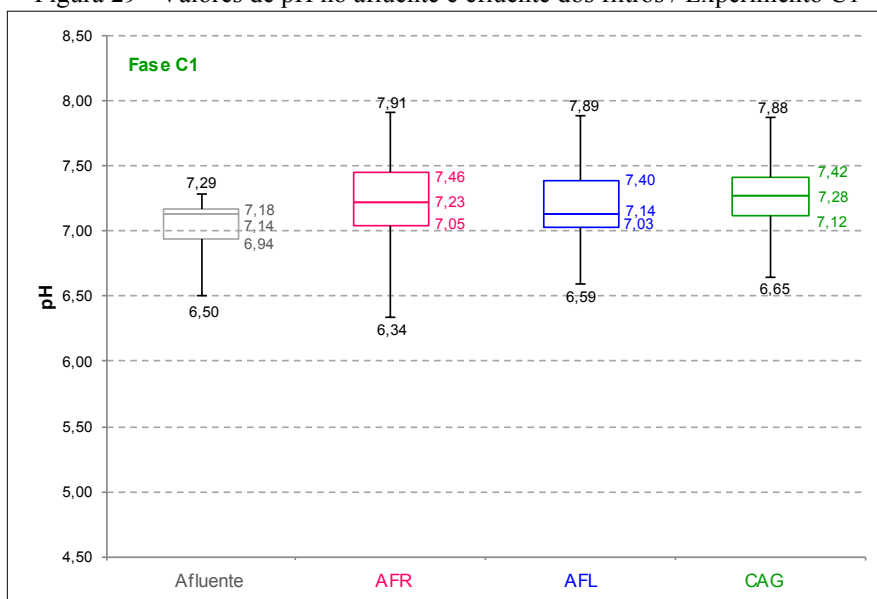
Mesmo havendo um acréscimo nos valores de pH, estes ainda se encontram dentro do limite estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), e se tratando de uma técnica de pré-tratamento, há a possibilidade de ajustes de pH, se necessário, para as fases subsequentes de tratamento no ciclo completo.

Tabela 25 - Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	7	6,50	7,02 ± 0,27	7,29	7,14
AFR	84	6,34	7,25 ± 0,30	7,91	7,23
AFL	84	6,59	7,30 ± 0,28	7,89	7,14
CAG	84	6,65	7,29 ± 0,23	7,88	7,28

Fonte: Autor (2020)

Figura 29 - Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Rosa (2017) diferente deste trabalho, observou em seu estudo com biofiltração e ativação específica com a bactéria B9, uma redução de aproximadamente 7% do pH médio dos efluentes dos filtros em relação ao afluente.

A variação de pH pode ser devido ao consumo de matéria orgânica pelas bactérias aderidas ao material granular, no qual há produção de  $\text{CO}_2$  com conseqüente decréscimo de pH. Contudo, a presença de algas no biofilme em determinadas condições, como presença de nutrientes e  $\text{CO}_2$ , podem apresentar efeito oposto, causando um aumento nos valores de pH, como ocorreu neste trabalho (MÅTENSSON; JABUR, 2006).

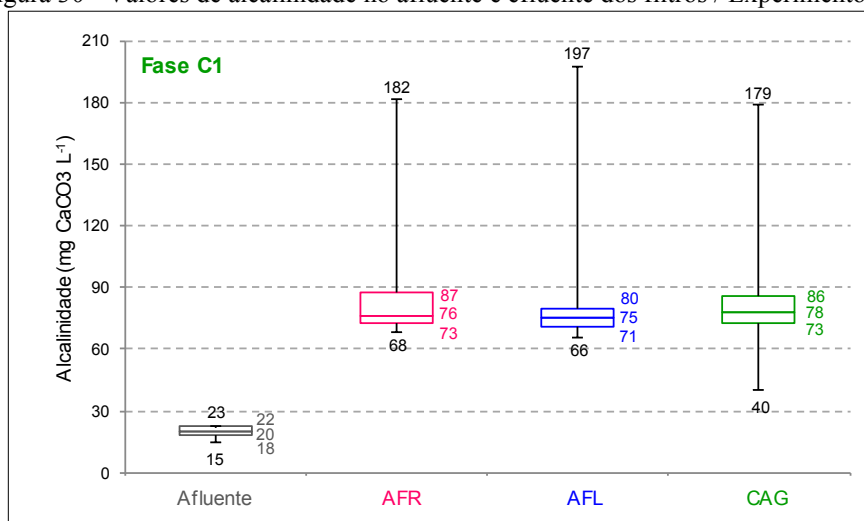
Os resultados de alcalinidade são apresentados na Tabela 26 e Figura 30. Pode-se observar um aumento nos efluentes de todos os filtros, comparando-os com o afluente. Os valores dos efluentes dos três filtros foram próximos, com uma média de 84, 83 e 83  $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$  para AFR, AFL e CAG, respectivamente.

Tabela 26 - Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$ )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	7	15	$20 \pm 3$	23	20
AFR	84	68	$84 \pm 24$	182	76
AFL	84	66	$83 \pm 27$	197	75
CAG	84	40	$83 \pm 24$	179	78

Fonte: Autor (2020)

Figura 30 - Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Assunção (2021) também pode observar em seus experimentos de biofiltração com ativação específica com a bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* - B9, e alimentação com adição de meio *Sakurai*, um acréscimo de alcalinidade 235% em relação ao afluente, filtros com AFL.

Por outro lado, Falda (2020) observou que em filtros com ativação biológica natural não houve acréscimos expressivos nos valores médios de alcalinidade, com efluentes apresentando valores constantes no filtro com AFR, diminuição nos efluentes do filtro com AFL e um ligeiro aumento no filtro com CAG, ambos na ordem de 6%.

Para este trabalho, posteriores análises acerca da alcalinidade antes e depois da adição do meio de cultura Caldo Nutriente foram realizadas. Pode-se observar que a água de estudo sem a adição do meio e cultura apresentou alcalinidade de 19 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, ao passo que após a adição do meio, a alcalinidade apresentou o valor de 63 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, indicando assim a relação do aumento de alcalinidade nos efluentes dos filtros com a adição do Caldo Nutriente para a inoculação da bactéria 1A.

Variações na alcalinidade do efluente é um fato que merece atenção, pois a alcalinidade é um parâmetro importante no controle de tratamento de água, estando relacionada com a etapa de coagulação e floculação, com a redução da dureza e prevenção de corrosão em tubulações.

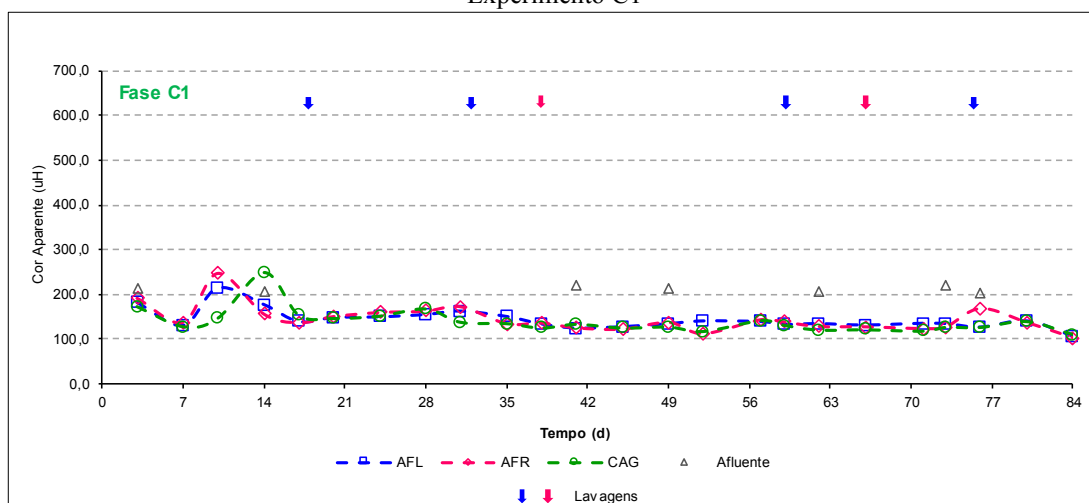
Os resultados do monitoramento de cor aparente e verdadeira são apresentados na Tabela 27 e Figuras Figura 31 e Figura 32 .

Tabela 27 - Valores de cor aparente e cor verdadeira no afluente e efluente e % de remoção / Experimento C1

Amostra		Nº. de amostras	Valor de cor aparente e verdadeira (uH)				Remoção média (%)
			Mínimo	Médio	Máximo	Mediana	
Afluente	Aparente	7	202	212 ± 8	221	212	-
	Verdadeira		118	171 ± 30	216	177	-
AFR	Aparente	84	103	145 ± 30	248	138	31 ± 12
	Verdadeira		97	118 ± 9	137	116	28 ± 13
AFL	Aparente	84	106	143 ± 22	214	137	32 ± 11
	Verdadeira		95	121 ± 14	159	117	26 ± 14
CAG	Aparente	84	110	140 ± 28	249	132	34 ± 11
	Verdadeira		105	115 ± 8	137	113	29 ± 12

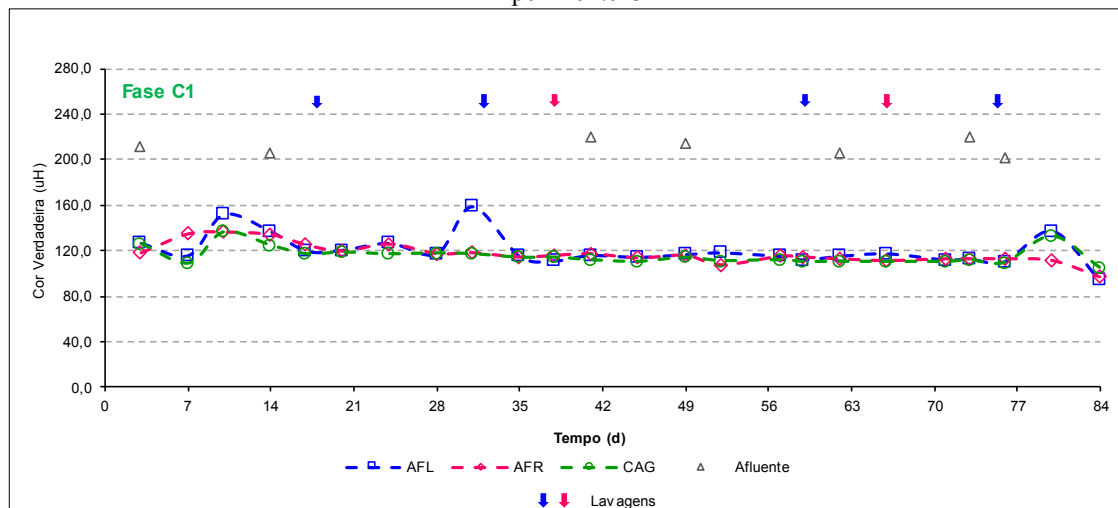
Fonte: Autor (2020)

Figura 31 - Valores de cor aparente no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Figura 32 - Valores de cor verdadeira no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

As eficiências de remoção de cor aparentem e verdadeira apresentaram valores médios de 31, 32 e 34% para cor aparente e cor verdadeira de 28, 26 e 29%, para os filtros com AFR, AFL e CAG, respectivamente. De modo semelhante ao parâmetro de turbidez, o filtro de CAG apresentou um melhor desempenho, seguido do filtro com AFL e do filtro com AFR. De forma geral, não houve variações expressivas na cor aparente e verdadeira ao longo do período de operação dos filtros. Mesmo não atendendo ao VMP exigido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM (2017), de 15uH para cor aparente, os percentuais de remoção foram considerados aceitáveis, levando-se em consideração que o trabalho aborda uma técnica de pré-tratamento.

Erba *et al.* (2012) observou remoções maiores, tanto para cor aparente, quanto para cor verdadeira, com uma média de remoção chegando a 89% para ambos os parâmetros, o que pode ser atribuído ao uso de filtro com maior espessura no meio granular (30 cm). Falda (2020) utilizando ativação natural, também observou remoções superiores à deste trabalho, com remoções médias de nos filtros com AFR, AFL e CAG de 53, 56 e 60%, respectivamente, para cor aparente; e na cor verdadeira remoções de 47% para filtro com AFR e AFL, e 51% para os filtro com CAG, respectivamente.

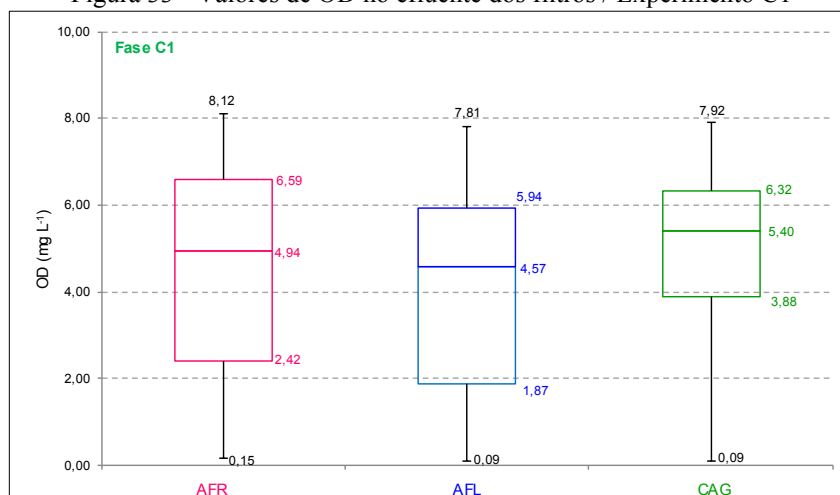
A Tabela 28 e Figura 33 apresentam os resultados do monitoramento de oxigênio dissolvido – OD. Pode-se observar que o OD se comportou de forma semelhante nos três filtros, indicando a existência de atividade biológica consumidora de oxigênio nas amostras de efluentes do filtro.

Tabela 28 - Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de OD (mg L <sup>-1</sup> )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
AFR	84	0,15	4,50 ± 2,42	8,12	4,94
AFL	84	0,09	4,05 ± 2,36	7,81	4,57
CAG	84	0,09	4,85 ± 2,02	7,92	5,40

Fonte: Autor (2020)

Figura 33 - Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

Os valores mínimos observados nos efluentes dos filtros, entre 0,09 e 0,15 mg L<sup>-1</sup>, foram inferiores aos observados por Falda (2020), entre 6,26 e 7,09 mg L<sup>-1</sup>, na biofiltração com ativação natural. Este fato se deve provavelmente à espessura do material granular (5 cm), que dificultou a aderência do biofilme ao meio filtrante, favorecendo o desprendimento do mesmo, onde se encontram os microrganismos. Assim, uma amostra com OD em baixos níveis pode ser um indicativo do carreamento de microrganismos durante o escoamento contínuo, prejudicando a qualidade do efluente produzido.

Steele *et al.* (2006) afirmam também que fatores como a pressão atmosférica, respiração microbiana e fotossíntese, tempo de operação do sistema, taxa de filtração, limpeza dos filtros e condições climáticas podem influenciar na variação das taxas de OD. Neste trabalho, porém, os filtros foram operados em condições controladas, sob taxa de filtração constante. O principal fator operacional que também pode ter influenciado nos valores de OD é a limpeza dos filtros.

Os resultados do monitoramento da condutividade elétrica são apresentados na Tabela 29 e Figura 34. Com base nos resultados, pode-se observar que os efluentes apresentaram um aumento em torno de 342% em relação ao afluente para todos os filtros, apresentando valores médios de 495,42; 487,92 e 494,46  $\mu\text{S cm}^{-1}$  para AFR, AFL e CAG, respectivamente.

Análises posteriores acerca da condutividade antes e após a adição do meio de cultura Caldo Nutriente indicaram um aumento na condutividade, visto que a água de estudo sem adição de meio apresentou valor de condutividade de 106,32  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , e após a adição do meio de cultura o valor observado foi de 293,63  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Assim, há indicativo de que o aumento expressivo da condutividade elétrica pode ter se dado devido a um aumento de sais no efluente,

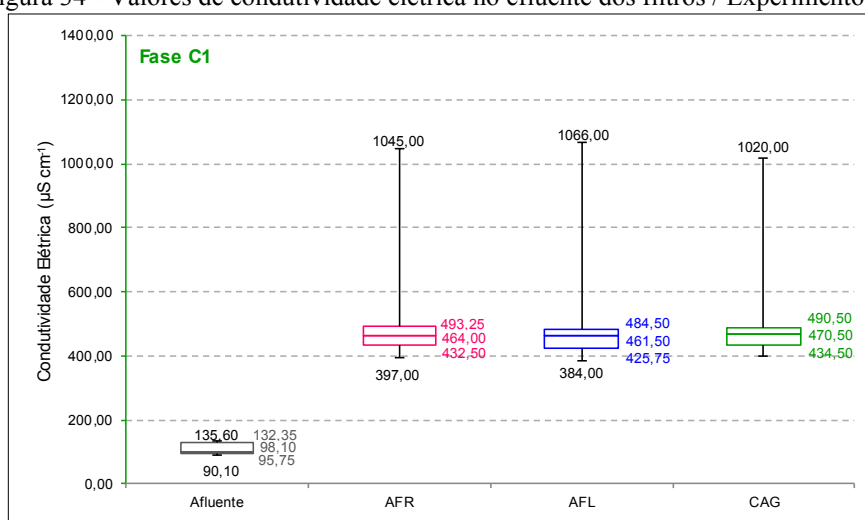
decorrente do acréscimo do meio de cultura caldo nutriente inoculado com o microrganismo específico na água de estudo.

Tabela 29 - Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	7	90,10	111,43 $\pm$ 20,87	135,60	98,10
AFR	24	397,00	495,42 $\pm$ 135,38	1045,00	464,00
AFL	24	384,00	487,92 $\pm$ 139,99	1066,00	461,50
CAG	24	400,00	494,46 $\pm$ 127,08	1020,00	470,00

Fonte: Autor (2020)

Figura 34 - Valores de condutividade elétrica no efluente dos filtros / Experimento C1



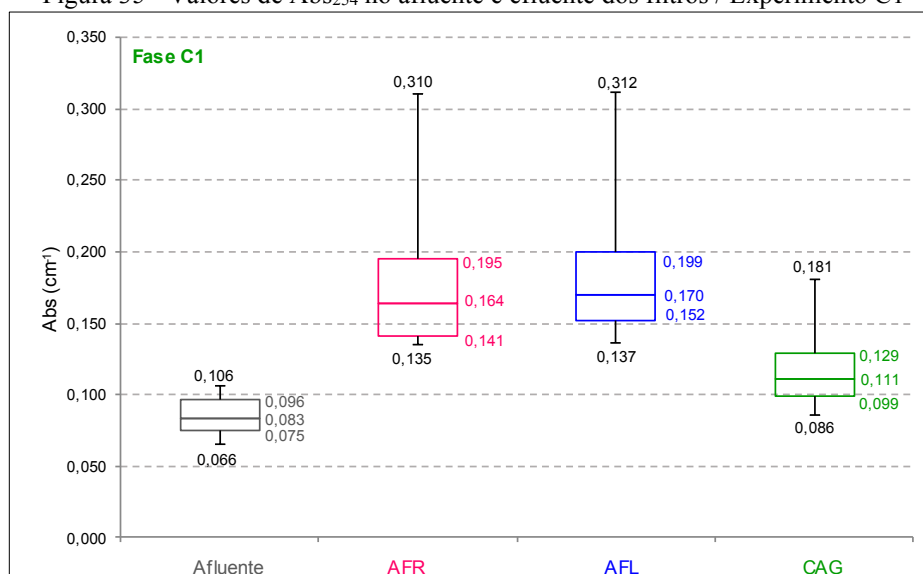
Fonte: Autor (2020)

Com relação aos resultados absorvância no comprimento de onda 254 nm – Abs<sub>254</sub> na Tabela 30 e Figura 35, observa-se que o menor valor residual foi obtido para o filtro de CAG, seguido dos filtros de AFR e AFL, com valores médios de 0,119; 0,176 e 0,183 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 30 - Valores de Abs<sub>254</sub> no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1

Amostra	Nº. de amostras	Valor de Abs <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )				Remoção média (%)
		Mínimo	Média	Máximo	Mediana	
Afluente	7	0,066	0,085 $\pm$ 0,015	0,106	0,083	-
AFR	24	0,135	0,176 $\pm$ 0,043	0,310	0,164	0,0
AFL	24	0,137	0,183 $\pm$ 0,044	0,312	0,170	0,0
CAG	24	0,086	0,119 $\pm$ 0,025	0,181	0,111	0,0

Fonte: Autor (2020)

Figura 35 - Valores de Abs<sub>254</sub> no afluente e efluente dos filtros / Experimento C1

Fonte: Autor (2020)

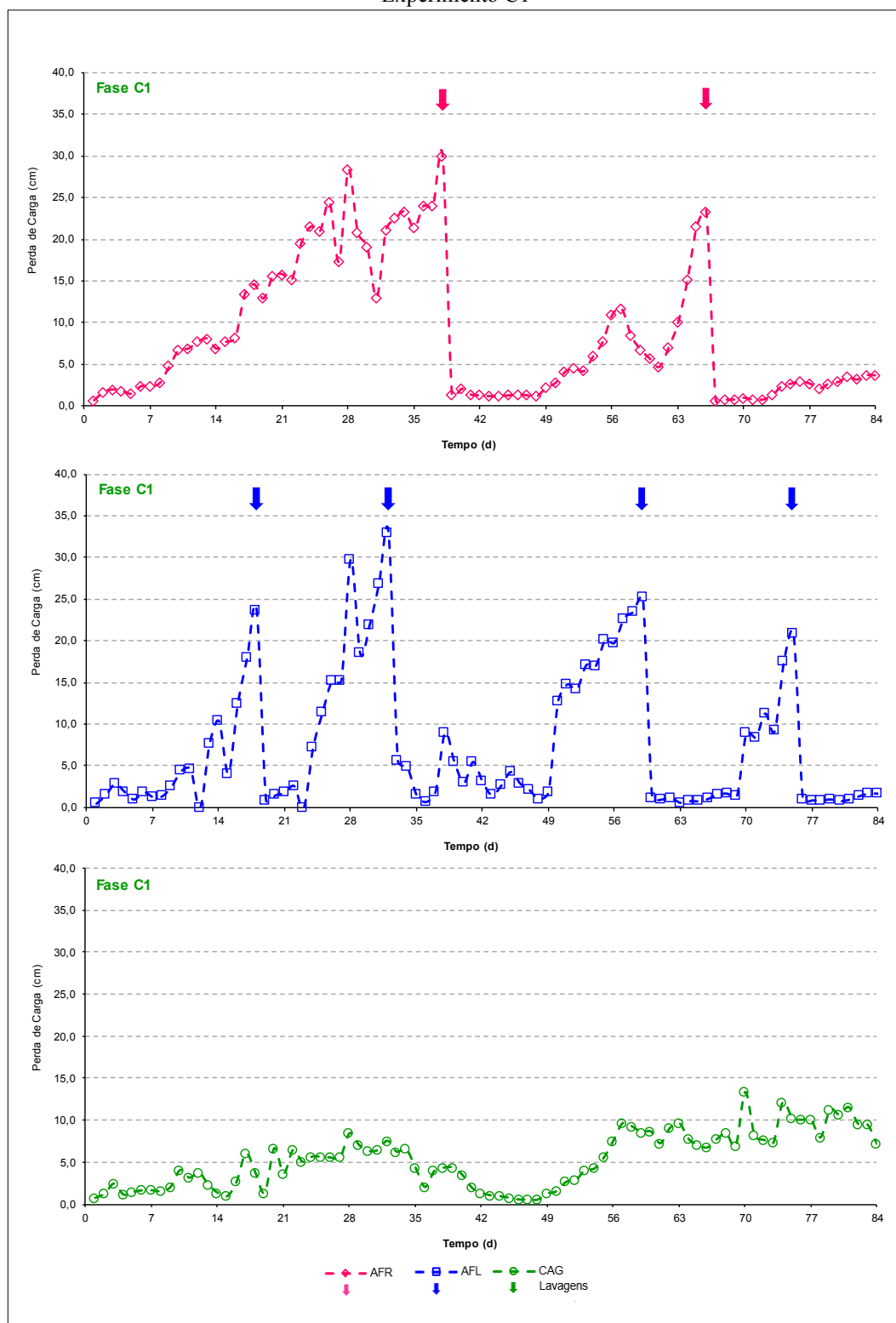
Semelhante aos parâmetros cor aparente de cor verdadeira, os filtros com ativação específica neste trabalho não apresentaram desempenho satisfatório com relação à redução da matéria orgânica dissolvida, com remoções praticamente nulas. Falda (2020) observou para filtros ativados de forma natural uma remoção média de 6,2 e 56,2% para os meios granulares AFL e CAG, respectivamente, apresentando também uma remoção nula para o filtro com AFR.

Como esperado, os filtros apresentaram resultados de perda de carga e frequência de lavagem diferentes para cada material granular. O filtro de CAG apresentou um desempenho superior aos filtros com AFR e AFL nos dois quesitos, sendo que nenhuma lavagem foi realizada neste filtro ao longo de todo o tempo de operação, com valores de perda de carga abaixo de 15 cm. Os resultados das perdas de carga e frequência de lavagem podem ser observados na Figura 36.

O filtro com AFR apresentaram duas lavagens no período de operação, com a primeira lavagem efetuada no 38° dia. O filtro com AFL apresentou um desempenho menor, com 4 lavagens efetuadas, sendo a primeira no 18° dia de operação.

Comparando-se ao desempenho observado no trabalho de Falda (2020), que efetuou o total de 6 lavagens para o filtro de AFL e 2 lavagens para os filtros de AFR e CAG, com os filtros ativados de forma natural, a ativação específica com a bactéria 1A neste trabalho apresentou um desempenho superior, com redução no número de lavagens.

Figura 36 - Valores de perda de carga nos filtros e indicação de lavagem em função do tempo de operação / Experimento C1



Fonte: Autor (2020)

### 5.3.2 Experimento C2 – Biofiltração com Ativação Biológica Específica Associada à Ativação Natural

#### 5.3.2.1 Caracterização físico-química das águas brutas – ABS

Durante a Fase Experimental C2 foram realizadas 6 coletas de água bruta – AB e de água filtrada - AF. A caracterização físico-química das ABs ajustadas/diluídas são apresentados resumidamente na Tabela 31 e de forma detalhada no Apêndice I.

Tabela 31 - Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas / diluídas / Experimento C2

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Mínimo</b>	<b>Valor Médio</b>	<b>Valor Máximo</b>	<b>Mediana</b>
<b>Turbidez (uT)</b>	10,70	13,31 ±2,31	16,30	13,05
<b>pH</b>	6,50	7,00 ± 0,29	7,29	7,10
<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	15	19 ± 3	23	19
<b>Cor Aparente (uH)</b>	202	212 ± 8	221	211
<b>Cor Verdadeira (uH)</b>	118	170 ± 33	216	172
<b>Condutividade Elétrica (µS cm<sup>-1</sup>)</b>	90,10	114,43 ± 21,13	135,60	113,8
<b>Abs<sub>254nm</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0,07	0,09 ± 0,01	0,11	0,09

Fonte: Autor (2020)

As características da água bruta, assim como na fase experimental anterior, apresentaram amplitude do intervalo de valores relativamente baixa, mantendo-se assim as características físicas da água de estudo ao longo do experimento.

#### 5.3.2.2 Remoção dos contaminantes de interesse

No experimento C2, o filtro de AFL foi operado por 84 dias com alimentação contínua, ou seja, durante todo o período de operação os filtros foram alimentados com AE-2 a cada três dias, mantendo-se 2/3 do volume no recipiente de acondicionamento afim de promover a formação de um biofilme com imobilização da bactéria 1A e dos microrganismos presentes na própria água no meio granular.

Considerando o critério de maturação e os resultados obtidos para o Experimento C2, pode-se observar valores residuais de MCs no efluente inferiores aos estabelecidos (Tabela 14) a partir do 28° dia (Tabela 34 e Figura 39), conforme discutido no item 4.4.4.2. Assim, a avaliação do desempenho do filtro em relação aos contaminantes de interesse foi realizada considerando o estabelecimento de atividade biológica a partir do 28° dia de operação.

Na Tabela 32 e na Figura 37 são apresentados os resultados referentes ao contaminante DIU. Nota-se que a ativação com microrganismo específico (bactéria 1A) associada com a atividade de microrganismos naturais favoreceu a eficiência de remoção do composto pelo filtro

com AFL, se comparado ao experimento C1. O efluente do filtro apresentou mediana dos valores residuais de  $206,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , mas apesar de mostrar um desempenho superior ao do filtro com AFL no experimento C1, o critério de maturação foi atendido apenas nos dias 56 e 77, se mostrando instável, provavelmente decorrente à lavagem do filtro, e o VMP estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) não foi atendido.

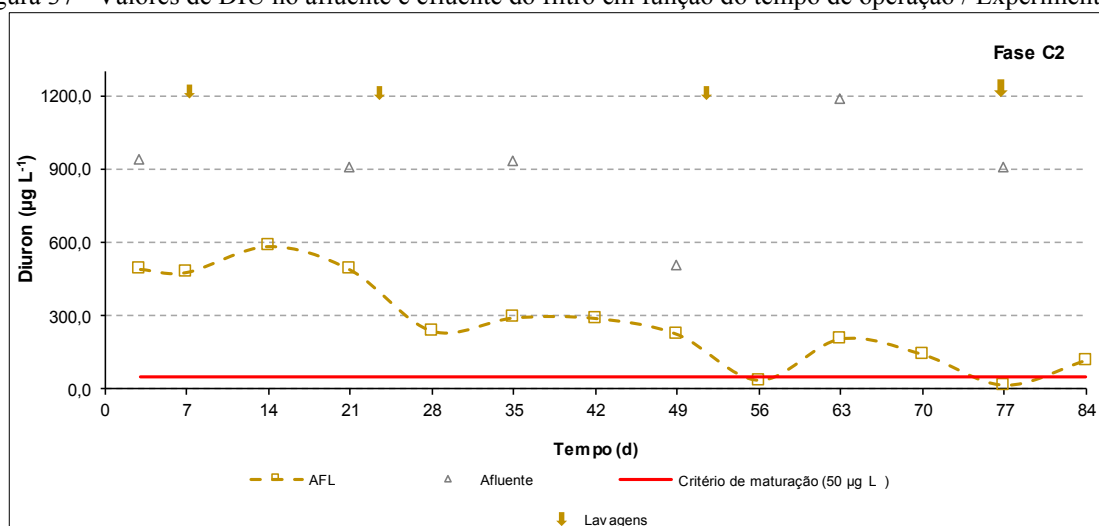
Tabela 32 - Concentração de DIU no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2

Afluente		Concentração Residual Efluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Remoção (%)
Dia	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AFL	AFL
3	939,5	492,3	47,6
7	-	480,1	48,9
14	-	586,1	37,6
21	905,2	489,6	45,9
28	-	238,9	73,6
35	928,5	292,8	68,5
42	-	290,9	68,7
49	506,3	225,2	55,5
56	-	37,1	92,7
63	1185,8	206,3	82,6
70	-	143,4	87,9
77	906,6	17,0	98,1
84	-	118,0	87,0
Mínima	506,3	17,0	37,6
Média	$895,3 \pm 218,6$	$278,3 \pm 184,0$	$68,8 \pm 20,1$
Máxima	1185,8	586,1	98,1
Mediana (*)	917,5	206,3	82,6

(\*) Mediana calculada após maturação (28º dia para MCs)

Fonte: Autor (2020)

Figura 37 - Valores de DIU no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2



O efluente do filtro apresentou uma remoção de DIU correspondente a 82,6%, sendo esta superior tanto ao filtro com AFL (59,4%), quanto ao filtro com AFR (80,9%) no experimento C1, mostrando que a associação da ativação natural e específica favoreceu a remoção do contaminante. Ainda que o filtro com CAG apenas com ativação específica 1A, tenha mantido uma remoção superior a 99% em todo o decorrer do experimento com o processo adsorptivo se mostrando mais satisfatório para uma melhor remoção do DIU, os elevados custos da implementação de filtros de CAG em escala real tornaria a alternativa inviável, ao passo que filtros com areia teriam um benefício econômico mais atrativo.

Na Tabela 33 e Figura 38, são apresentados os resultados observados para o composto DCF. O filtro AFL com a ativação associada apresentou uma remoção do DCF de 37,5% e mediana do valor residual de  $109,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando uma eficiência similar ao experimento C1, e assim como o filtro AFL ativado somente com a bactéria 1A (experimento C1), não foi capaz de produzir efluentes com concentrações residuais inferiores ao estabelecido no critério de maturação, de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ainda assim, os resultados indicam que a associação da ativação natural com a específica promoveu uma melhoria na remoção em filtro com AFL, se comparado ao observado por Falda (2020) que utilizou apenas ativação natural, apresentando uma remoção média do DCF de 22,6%.

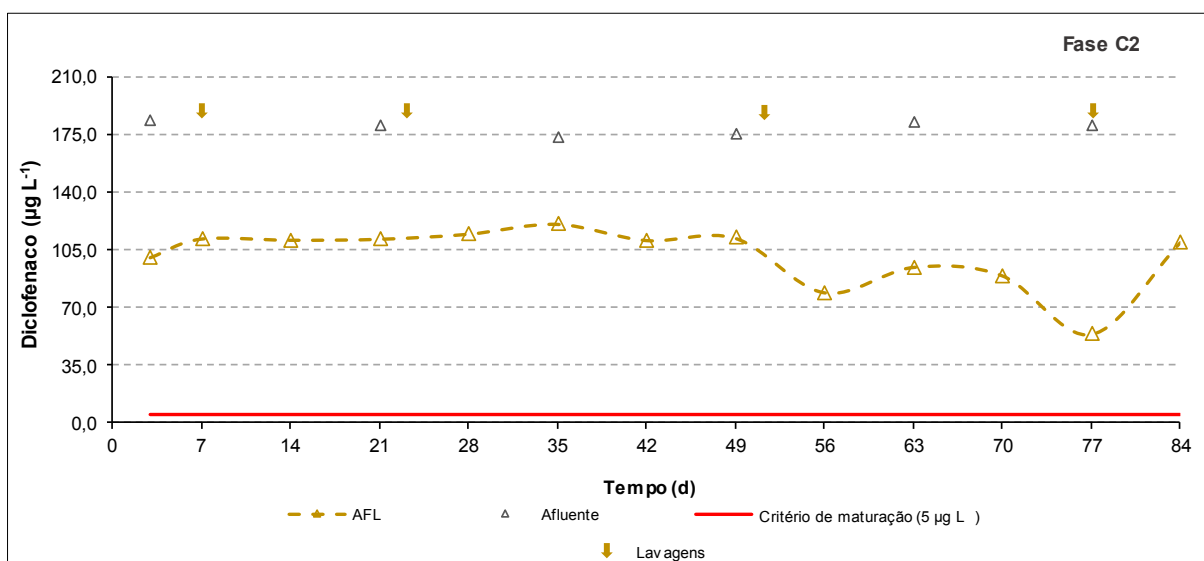
Tabela 33 - Concentração de DCF no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2

Afluente		Concentração Residual Efluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Remoção (%)
Dia	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AFL	AFL
3	183,0	100,1	45,3
7	-	111,4	39,1
14	-	110,7	39,5
21	180,6	111,3	38,4
28	-	114,3	36,7
35	172,5	120,4	30,2
42	-	110,5	35,9
49	174,9	111,9	36,0
56	-	78,8	54,9
63	181,8	94,2	48,2
70	-	89,1	51,0
77	179,8	53,5	70,2
84	-	109,3	37,5
Mínima	172,5	53,5	30,2
Média	$178,8 \pm 4,1$	$101,2 \pm 18,4$	$43,3 \pm 10,6$
Máxima	183,0	120,4	70,2
Mediana <sup>(*)</sup>	177,3	109,3	37,5

(\*) Mediana calculada após maturação (28º dia para MCs)

Fonte: Autor (2020)

Figura 38 - Valores de DCF no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

A baixa eficiência na degradação do DCF pode indicar, assim como ocorreu nos experimentos C1, uma maior afinidade da bactéria em degradar os demais compostos analisados neste trabalho. No entanto, Erba *et al.* (2012) operando filtros ativados de forma natural e com características de AFL similares a utilizada neste experimento, com 30 cm de espessura de meio granular, observou uma eficiência máxima de 94,9%. Portanto, investigações adicionais com a bactéria 1A e a associação natural + específica podem ser feitas a fim de se verificar a influência das espessuras dos materiais granulares no aumento da remoção deste contaminante.

Na Tabela 34 e Figura 39, são apresentados os resultados de MC-LR para o Experimento C2.

Tabela 34 - Concentração de MC-LR no afluente, residual efluente e % de remoção ao longo do tempo de operação / Experimento C2

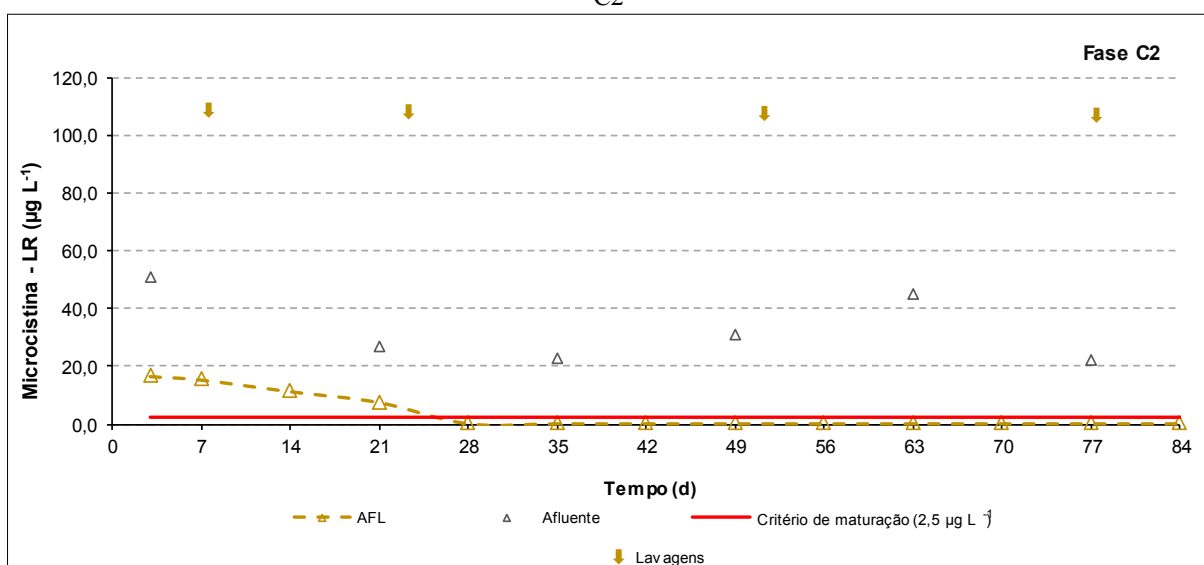
Afluente		Concentração Residual Efluente (µg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
Dia	Concentração (µg L <sup>-1</sup> )	AFL	AFL
3	50,6	16,5	67,4
7	-	15,3	69,8
14	-	11,3	77,7
21	26,8	7,5	72,0
28	-	<LQ	>99,4
35	22,6	<LQ	>99,3
42	-	<LQ	>99,3
49	30,7	<LQ	>99,5

56	-	<LQ	>99,5
63	45,0	<LQ	>99,5
70	-	<LQ	>99,5
77	22,2	<LQ	>99,5
84	-	<LQ	>99,5
Mínima	22,2	<LQ	67,4
Média	33,0 ± 12,0	4,0 ± 6,3	90,0 ± 13,5
Máxima	50,6	16,5	>99,5
Mediana (*)	26,6	<LQ	>99,5

(\*) Mediana calculada após maturação (28º dia para MCs)  
LQ = 0,15 µg L<sup>-1</sup>

Fonte: Autor (2020)

Figura 39 - Valores de MC-LR no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

Analisando os resultados, observa-se que já no 28º dia o filtro AFL com ativação associada atendeu ao critério de maturação, e apresentou residual inferior ao VMP de 1,0 µg L<sup>-1</sup> estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). A mediana do valor residual de MC-LR foi inferior ao LQ de 0,15 µg L<sup>-1</sup>, com um percentual de remoção superior a 99,5%.

Os resultados obtidos no experimento C2 mostram que a associação da ativação específica com a natural favoreceu a remoção de MC-LR, visto que já no terceiro dia de operação já pode ser observado valor residual inferior a 20 µg L<sup>-1</sup>, e a maturação do filtro ocorreu já no 28º dia, antes da observada no experimento C1 (49º dia), mantendo a eficiência até o final do período de operação.

### 5.3.2.3 Monitoramento dos parâmetros complementares

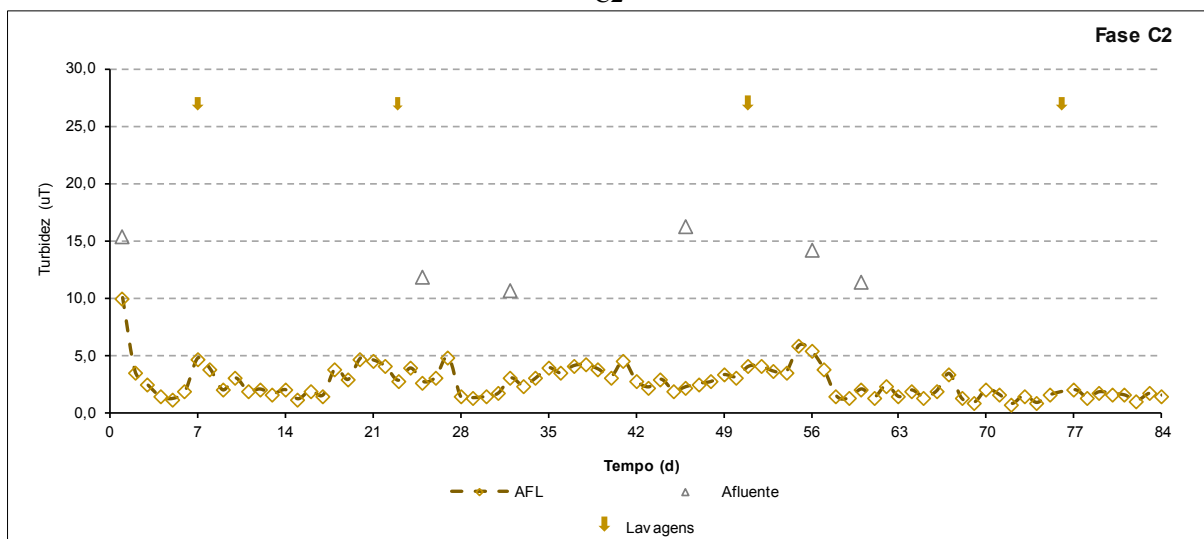
O monitoramento dos parâmetros complementares da Fase Experimental 2 são apresentados a seguir, a partir da Figura 40 e Tabela 35.

Tabela 35 - Valores de turbidez no afluente e efluente e percentual de remoção / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de Turbidez (uT)				Remoção média (%) <sup>(*)</sup>
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana	
Afluente	6	10,70	13,31 ± 2,31	16,30	13,05	-
AFL	84	0,77	2,64 ± 1,44	10,02	2,25	79,4 ± 10,3

Fonte: Autor (2020)

Figura 40 - Valores de turbidez no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

Analisando a Tabela 35 pode-se observar que a eficiência de remoção de turbidez no filtro AFL com ativação associada foi superior ao observado nos filtros na fase anterior, apresentando um residual médio de turbidez de 2,64 uT, ao passo que os filtros com AFR, AFL e CAG, no experimento anterior, apresentaram residuais médios de 4,31; 4,41 e 3,90 uT, respectivamente.

O percentual de remoção média obtido nesse experimento foi, assim, superior aos obtidos na fase anterior, com remoção de 79,4%, ao passo que os filtros com AFR, AFL e CAG ativados apenas com a bactéria 1A (experimento C1) apresentaram remoções médias de 70,2; 68,2 e 72,5%, respectivamente, indicando que a ativação natural associada à ativação biológica específica contribuiu para uma maior eficiência na remoção de turbidez.

Em relação ao monitoramento da temperatura, apresentado na Tabela 36, pode-se observar que, em geral, o valor no efluente do filtro não apresentou diferença significativa com a fase anterior, apresentando uma média de 20,3 e mediana de 20,5 °C.

Tabela 36 - Valores de temperatura no efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de temperatura (°C)			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
AFL	84	15,6	20,3 ± 1,6	23,1	20,5

Fonte: Autor (2020)

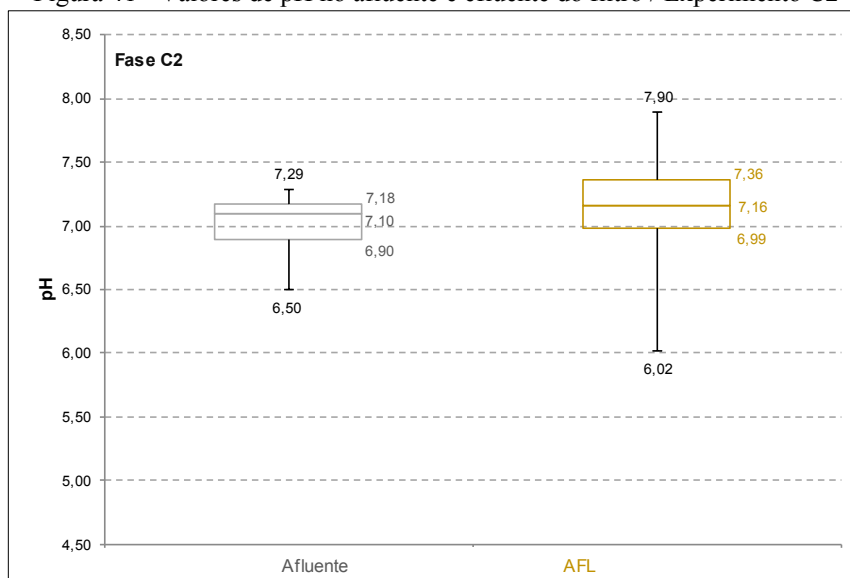
Analisando a Tabela 37 e Figura 41, observa-se que, em geral, os valores de pH observados foram relativamente próximos no afluente e efluente, resultando em um valor médio de 7,00 para o efluente e 7,12 para o afluente do filtro AFL com ativação associada.

Tabela 37 - Valores de pH no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de pH			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	6	6,50	7,00 ± 0,29	7,29	7,10
AFL	84	6,02	7,12 ± 0,37	7,90	7,16

Fonte: Autor (2020)

Figura 41 - Valores de pH no afluente e efluente do filtro / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

Os resultados do monitoramento da alcalinidade são apresentados na Tabela 38 e Figura 42. Pode ser observado que o efluente apresentou um aumento em relação ao efluente, em cerca de 210% para o filtro AFL com ativação associada. O valor foi menor do que o

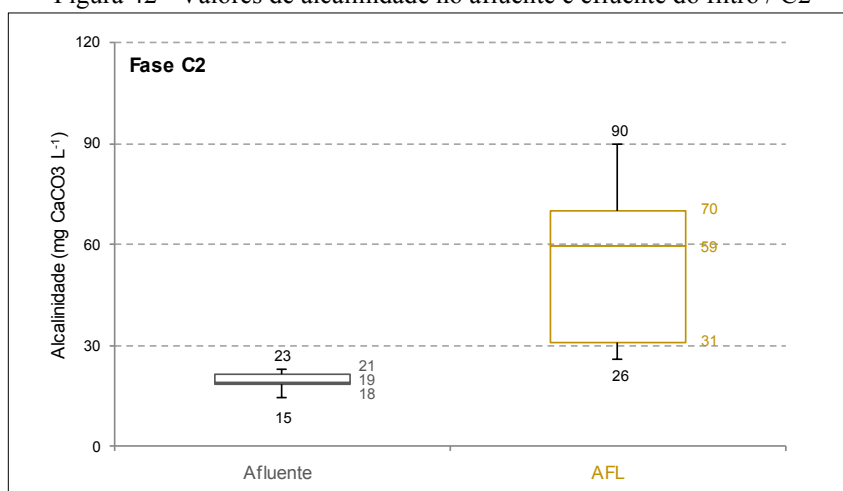
observado no filtro de AFL apenas com ativação biológica com 1A (experimento C1) que apresentou um aumento de 235%.

Tabela 38 - Valores de alcalinidade no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	6	15	19 ± 3	23	19
AFL	24	26	55 ± 23	90	59

Fonte: Autor (2020)

Figura 42 - Valores de alcalinidade no afluente e efluente do filtro / C2



Fonte: Autor (2020)

Falda (2020) observou que não houve aumento da alcalinidade em experimentos de biofiltração, utilizando filtro com AFL e ativação natural, cujo efluente apresentou uma redução em torno de 6% em relação ao afluente.

Assim como no Experimento C1, o aumento de alcalinidade nos efluentes do filtro com ativação associada provavelmente se deve à adição de meio de cultura Caldo Nutriente à água de estudo, para a inoculação da bactéria 1A, sendo necessária uma investigação de alternativas na forma de alimentação dos filtros e inoculação da bactéria, de forma a controlar o aumento da alcalinidade, para que não haja interferências em etapas posteriores de tratamento, com destaque à etapa de coagulação.

Os resultados de monitoramento dos parâmetros cor aparente e cor verdadeira são apresentados na Tabela 39 e Figura 43 e Figura 44.

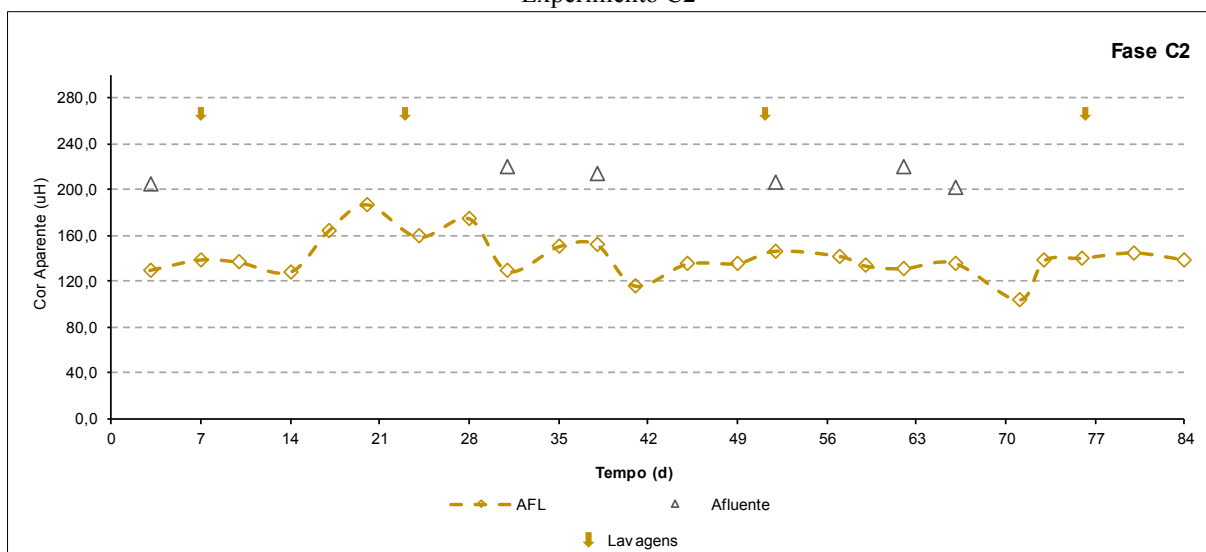
Tabela 39 - Valores de cor aparente e cor verdadeira no afluente e efluente e % de remoção / Experimento C2

Amostra		Nº. de amostras	Valor de cor aparente e verdadeira (uH)				Remoção média (%) <sup>(*)</sup>
			Mínimo	Médio	Máximo	Mediana	
Afluente	Aparente	6	202	212 ± 8	221	211	-
	Verdadeira		118	170 ± 33	216	172	-
AFL	Aparente	24	104	142 ± 18	187	139	32 ± 9
	Verdadeira		94	118 ± 10	144	115	28 ± 13

(\*) Remoção média: resultante da média das remoções semanais calculada pela cor (aparente / verdadeira) do efluente em relação ao afluente.

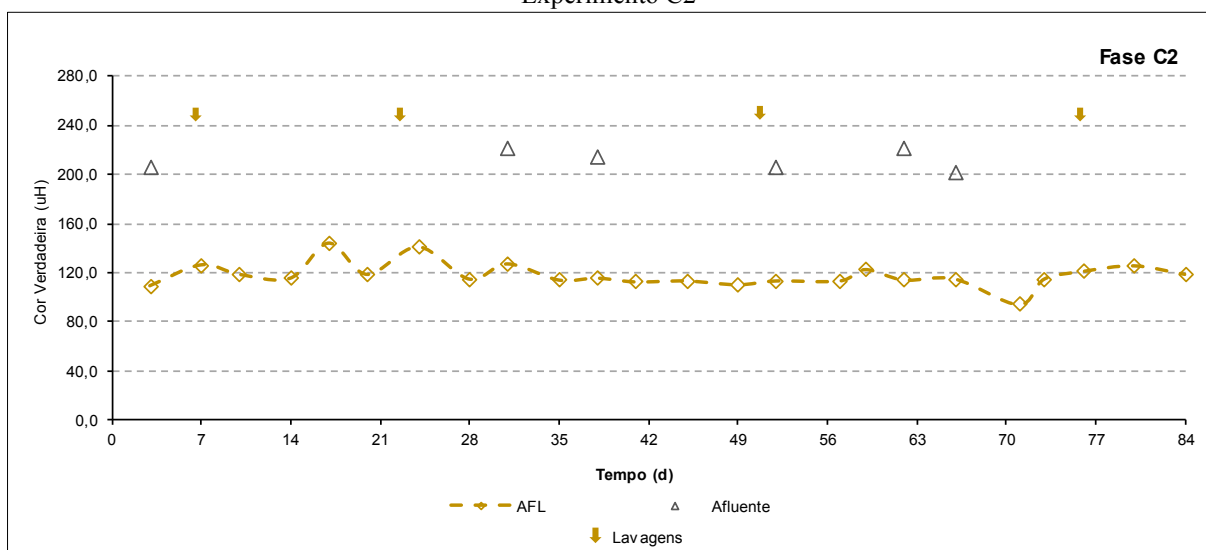
Fonte: Autor (2020)

Figura 43 - Valores de cor aparente no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

Figura 44 - Valores de cor verdadeira no afluente e efluente do filtro em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autores (2020)

O filtro AFL com ativação associada apresentou uma remoção média de 32 e 28% para cor aparente e verdadeira, respectivamente, não havendo diferenças significativas nas remoções quando comparado ao filtro com AFL com ativação somente pela bactéria 1A (experimento C1), que apresentou uma remoção de 31% para cor aparente e 28% para cor verdadeira.

A ativação específica se mostrou ineficiente na remoção de cor se comparada ao trabalho de Falda (2020), que observou uma remoção máxima de 56% em filtro com AFL e ativação natural. Erba *et al.* (2012) também observou maiores remoções de cor, com uma média de 89% para ambos os parâmetros, com filtro de maior espessura do meio granular (30 cm).

Quanto ao monitoramento do consumo de OD, os resultados na Tabela 40 e Figura 45 mostram que o consumo no filtro AFL com a ativação associada foi em média  $5,37 \text{ mg L}^{-1}$ . O valor foi maior que o observado no Experimento C1 com ativação apenas com a bactéria 1A ( $4,05 \text{ mg L}^{-1}$ ), indicando que a associação dos microrganismos naturais e bactéria 1A contribuiu para um maior consumo de oxigênio.

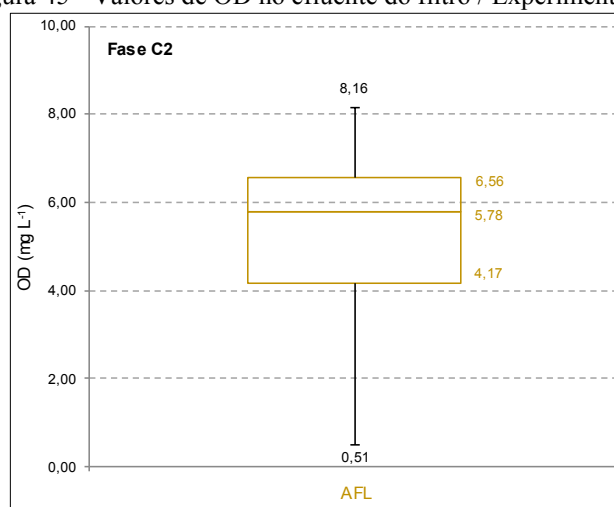
Como já mencionado, valores baixos de OD podem indicar desprendimento de parte do biofilme formado, o que também pode ter sido o interferente na remoção de cor aparente e verdadeira, indicando a necessidade de avaliar a influência da espessura do meio granular na aderência do biofilme em filtros com ativação específica.

Tabela 40 - Valores de OD no efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Valor de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )			
	Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
AFL	0,51	$5,37 \pm 1,74$	8,16	5,78

Fonte: Autor (2020)

Figura 45 - Valores de OD no efluente do filtro / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

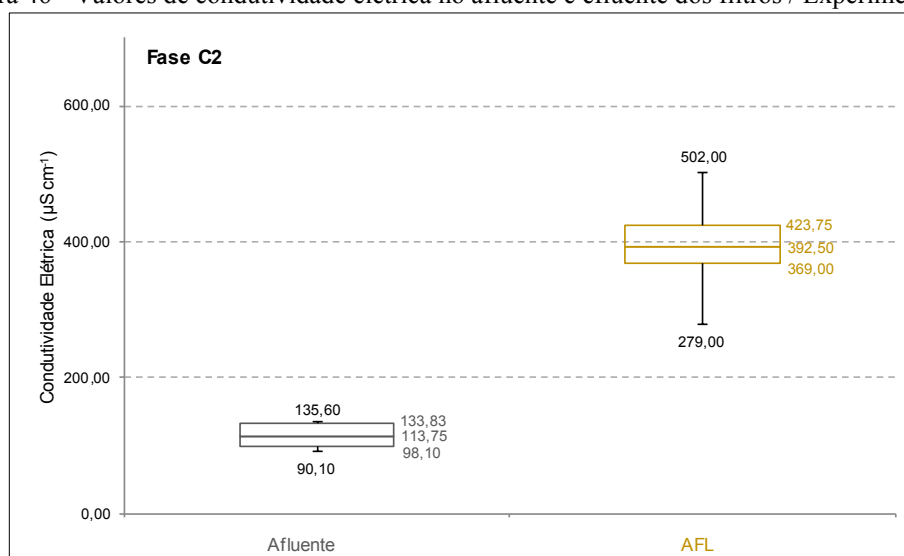
O resultado do monitoramento da condutividade elétrica são apresentados na Tabela 41 e Figura 46.

Tabela 41 - Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )			
		Mínimo	Médio	Máximo	Mediana
Afluente	6	90,10	114,43 $\pm$ 21,13	13560	113,75
AFL	24	279,00	396,25 $\pm$ 49,52	502,00	392,50

Fonte: Autor (2020)

Figura 46 - Valores de condutividade elétrica no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

Observando os resultados, nota-se que houve um aumento no valor de condutividade elétrica em relação ao afluente, em aproximadamente 245%, com valor médio de 392,50  $\mu\text{S cm}^{-1}$  no efluente, enquanto o afluente apresentou valor médio de 113,75  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . O valor foi menor do que o observado no filtro de AFL apenas com ativação específica (experimento C1), que apresentou um aumento de 342%, indicando que a associação da ativação natural com a específica favoreceu os resultados para o parâmetro.

Os resultados do monitoramento da absorvância no comprimento de onda 254 nm – Abs<sub>254</sub>, são observados na Tabela 42 e Figura 47.

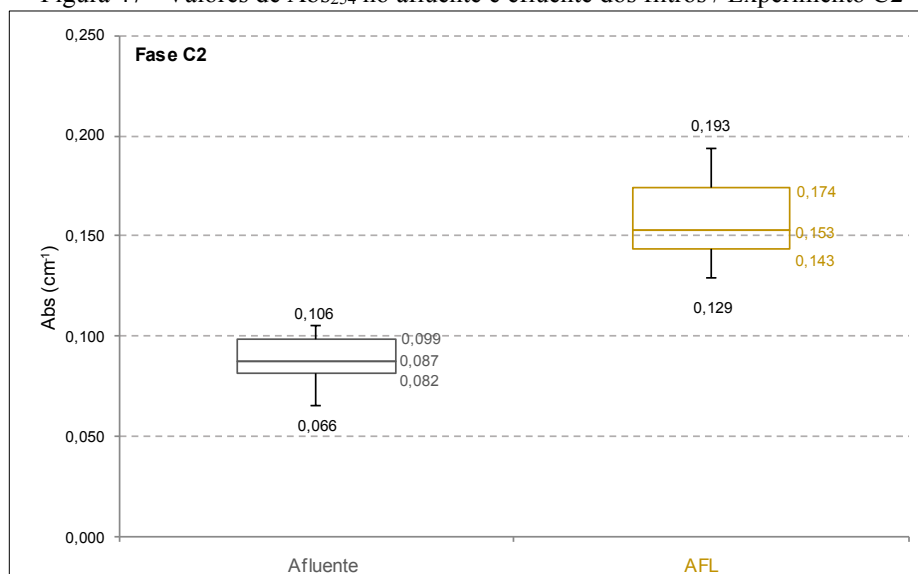
Assim como nos parâmetros cor aparente e verdadeira, o filtro AFL com ativação associada não apresentou desempenho satisfatório em relação à redução da Abs<sub>254</sub>, com remoção praticamente nula, assim como ocorreu nos experimentos C1 para todos os materiais granulares.

Tabela 42 - Valores de Abs<sub>254</sub> no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2

Amostra	Nº. de amostras	Valor de Abs <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )				Remoção média (%) (*)
		Mínimo	Média	Máximo	Mediana	
Afluente	6	0,066	0,088 ± 0,015	0,106	0,087	-
AFL	24	0,129	0,159 ± 0,021	0,129	0,153	0,0

(\*) Remoção média: resultante da média das remoções semanais calculada pela Abs<sub>254</sub> do efluente em relação ao afluente.

Fonte: Autor (2020)

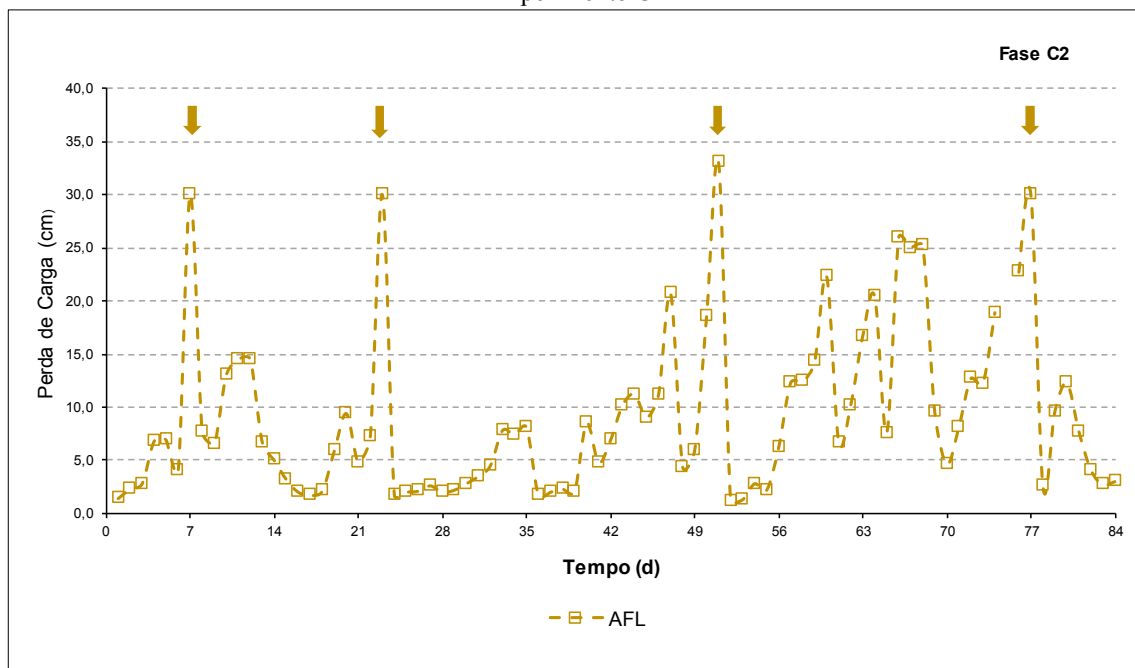
Figura 47 - Valores de Abs<sub>254</sub> no afluente e efluente dos filtros / Experimento C2

Fonte: Autor (2020)

A primeira lavagem do filtro foi realizada no 7º dia de operação, e a segunda lavagem após 23 dias, resultando, no final, em quatro lavagens. O filtro apresentou desempenho similar ao filtro com AFL e ativação específica (experimento C1), com o mesmo número de lavagens, conforme mostrado na Figura 48.

Falda (2020) operando um filtro com AFL e ativação natural realizou um total de cinco lavagens, o que mostra que, neste trabalho, a tanto a ativação específica como a ativação natural associada à específica favoreceu no desempenho dos filtros em relação aos valores de perda de carga e quantidade de lavagem durante o tempo de operação.

Figura 48 - Valores de perda de carga no filtro e indicação de lavagem em função do tempo de operação / Experimento C2



Fonte: Autor (2020)

#### 5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA – FTIR/ATR

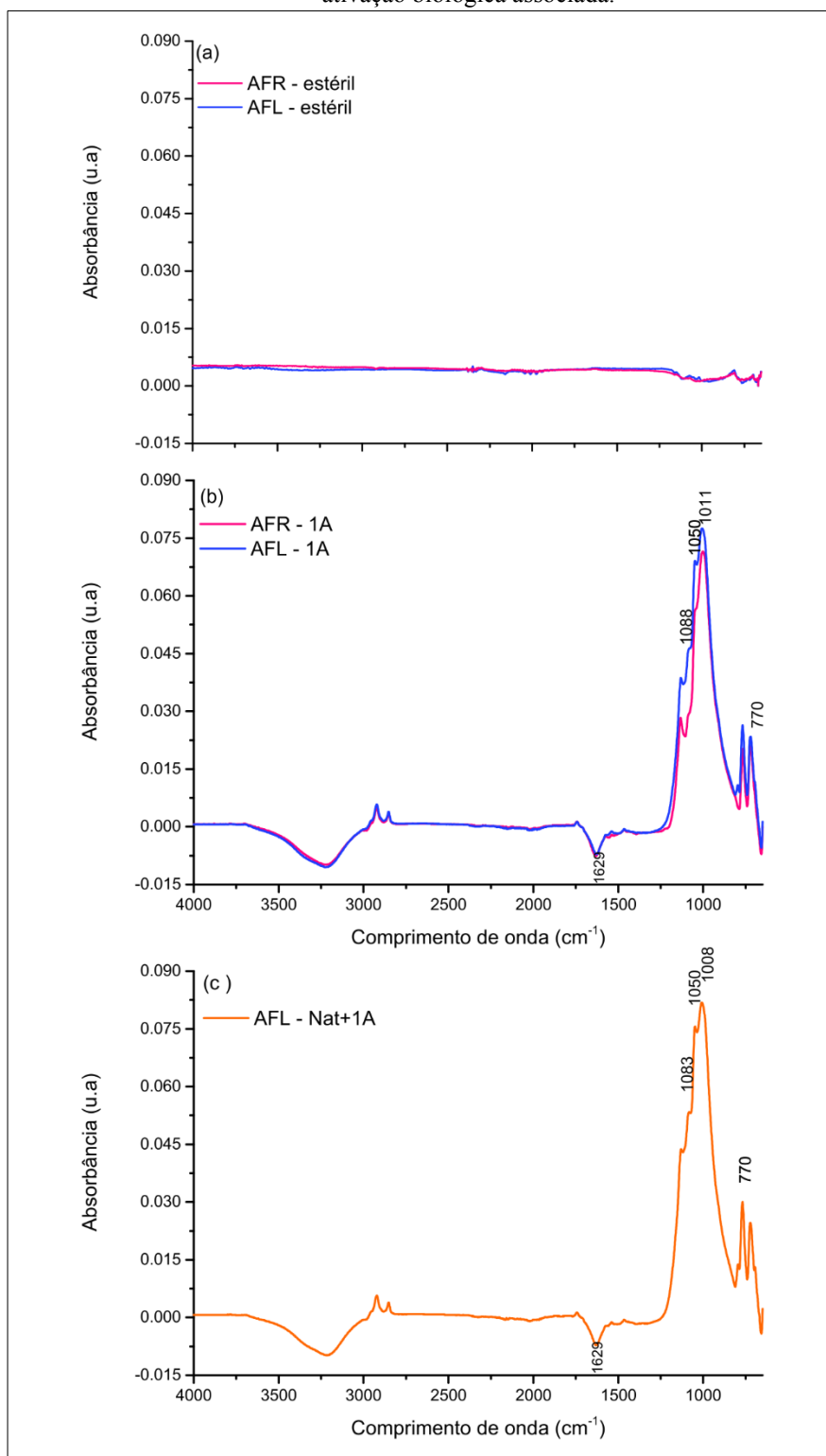
Para avaliar a presença de biofilme na superfície do meio granular dos filtros utilizados na Fase Experimental C, empregados na remoção de DIU, DCF e MC-LR, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR/ATR. Para investigar a formação do biofilme, foram analisados os espectros dos materiais granulares no início do experimento e após 84 dias de operação.

Comparando-se os espectros das Figuras 49a, com a 49b e a 49c, pode-se confirmar a presença de compostos aderidos nos meios granulares após emprego nos experimentos de biofiltração, devido à ausência de bandas no espectro dos materiais granulares estéreis (Figura 49a).

Para os espectros das areias AFR e AFL com ativação específica com a bactéria 1A (Figura 49b), empregadas no Experimento C1, as bandas observadas foram similares para os 2 meios, destacando-se as bandas 1629, 1088, 1050, 1011 e 770. Para o espectro da areia AFL com ativação natural associada à ativação específica (Figura 49c), empregada no Experimento C2, destacaram-se as bandas 1629, 1083, 1050, 1008 e 770, também similares às observadas

nos meios empregados no Experimento C1, indicando a presença dos mesmos compostos nestes meios.

Figura 49 - Espectros de FTIR/ATR para os meios granulares AFR e AFL com ativação biológica específica e ativação biológica associada.



Fonte: Autor (2021)

A região da banda 1620 (1629)  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a vibrações de alongamento das ligações peptídicas de  $\text{CO=}$  e  $\text{-CN}$  de amins I, que corresponde à proteínas (MARCONNET, *et al.*, 2009; HOUARI, *et al.*, 2010, QIAN, *et al.*, 2017). Bandas próximas a 1090 (1083 e 1088)  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao alongamento  $\text{P=O}$  e  $\text{C-OH}$ , correspondendo à proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos, que podem ser associados ao RNA dos microrganismos presentes (MARCONNET, *et al.*, 2009), e bandas próximas a 1010 (1008 e 1011)  $\text{cm}^{-1}$  também associada aos polissacarídeos (COVARRUBIAS-GARCÍA; AIZPURU, ARRIAGA, 2018). Por fim, a região da banda 1050  $\text{cm}^{-1}$  é associada ao estiramento vibracional de  $\text{CO}$  de ribose/glicogênio, que podem ser associados ao DNA dos microrganismos presentes.

Assim, pode-se confirmar, de acordo com as regiões destacadas nos espectros, que há indicativos de formação de comunidades microbiológicas nos meios granulares, com a provável formação de um biofilme, pois as bandas observadas caracterizam a presença de material orgânico/genético.

Pode-se observar que as bandas próximas à região 1620, 1050 e 1010 apresentaram respostas de intensidade semelhantes para as duas areias (AFR e AFL) empregadas no Experimento C1. No entanto, a degradação dos contaminantes foram superiores para a AFR com remoções medianas de 80,9; 40,6 e 99,5%, para DIU, DCF e MC-LR, respectivamente, e remoções na AFL de 59,4; 37,3 e 99,5% para DIU, DCF e MC-LR, respectivamente.

Por outro lado, para ambas as amostras de AFL (Experimento C1 e Experimento C2), as regiões destacadas apresentaram uma amplitude ligeiramente maior na AFL com ativação associada (Experimento C2). Esses resultados corroboram com o fato de que, na ativação associada, a AFL apresentou resultados de remoção ligeiramente superiores à AFL ativada apenas com a bactéria 1A no Experimento C1 (DIU = 59,4; DCF = 37,3 e MC-LR = 99,5%), com remoções correspondentes as medianas de valores residuais de 82,6; 37,7 e 99,5% para DIU, DCF e MC-LR, respectivamente.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O filtro com carvão ativado granular – CAG e ativação específica com a bactéria *Pseudomonas putida* – 1A, no experimento C1, apresentou maior capacidade de degradação dos compostos estudados, sendo o composto natural MC-LR, dentre todos, o com maior remoção (99,7%), atendendo ao critério de maturação após o 49º dia de operação, e também ao valor máximo permitido – VMP da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM (BRASIL, 2017).

A vantagem do emprego da ativação biológica utilizando-se o CAG como meio filtrante está mais provavelmente relacionado à associação da atividade biológica dos microrganismos na degradação dos contaminantes com as atividades adsorptivas do carvão, enquanto em meios filtrantes como AFR e AFL, utilizadas também nesta pesquisa, a remoção ocorre predominantemente pela atividade biológica dos microrganismos.

Pode ser observada atividade biológica nos filtros de areia, conforme indicado pelas análises de FTIR/ATR, e pelos percentuais de remoção observados. Um dos fatores que podem ter influenciado em um menor desempenho na remoção dos contaminantes pelos filtros com AFR e AFL é a espessura do meio granular adotada, o que provavelmente comprometeu a aderência do biofilme nos mesmos, já que a espessura do material granular e a escala experimental adotada desempenham um importante papel nos sistemas de biofiltração (ERBA *et al.*, 2012).

Um resumo das concentrações dos contaminantes DIU, DCF e MC-LR no afluente e efluente, com ativação biológica específica com a bactéria 1A, e ativação biológica natural associada à específica são apresentadas nas Tabela 43 e Tabela 44.

Tabela 43 - Resumo das concentrações de DIU, DCF e MC-LR no afluente, residual efluente e porcentagens de remoções / Experimento C1

Contaminante		Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				Remoções (%)		
		Afluente	Residual Efluente			AFR	AFL	CAG
			AFR	AFL	CAG			
DIU	Mínima	506,3	97,1	124,3	0,7	34,9	29,4	98,5
	Média	1022,5 $\pm$ 385	398,0 $\pm$ 290,7	446,9 $\pm$ 297,1	3,9 $\pm$ 4,3	64,5 $\pm$ 18,8	59,8 $\pm$ 19,4	99,7 $\pm$ 0,3
	Máxima	1669,4	887,3	965,9	15,5	89,7	85,6	99,9
	Mediana <sup>(*)</sup>	928,5	166,8	207,4	2,1	80,9	59,4	99,7
DCF	Mínima	164,7	78,2	88,7	10,8	10,6	33,0	75,2
	Média	176,5 $\pm$ 6,3	105,0 $\pm$ 18,8	106,8 $\pm$ 9,7	29,0 $\pm$ 10,4	40,5 $\pm$ 10,9	39,5 $\pm$ 5,2	83,6 $\pm$ 5,9
	Máxima	181,8	156,0	121,9	44,5	56,0	49,7	93,9
	Mediana <sup>(*)</sup>	174,6	102,2	110,6	37,1	40,6	37,3	79,3
MC-LR	Mínima	22,6	<LQ	<LQ	<LQ	18,4	8,6	42,5
	Média	36,3 $\pm$ 11,2	10,1 $\pm$ 13,3	11,6 $\pm$ 14,7	7,9 $\pm$ 9,3	74,9 $\pm$ 31,7	70,9 $\pm$ 35,4	80,0 $\pm$ 22,4
	Máxima	50,6	34,2	38,3	24,1	>99,7	>99,7	>99,7
	Mediana <sup>(*)</sup>	30,7	<LQ	<LQ	<LQ	>99,5	>99,5	>99,5

LQ = 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

(\*) Mediana calculada após maturação (49º dia)

Fonte: Autor (2021)

Tabela 44 - Resumo das concentrações de DIU, DCF e MC-LR no afluente, residual efluente e porcentagens de remoções / Experimento C2

Contaminante		Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Remoções (%)
		Afluente	Residual Efluente	
			AFL	AFL
DIU	Mínima	506,3	17,0	37,6
	Média	895,3 $\pm$ 218,6	278,3 $\pm$ 184,0	68,8 $\pm$ 20,1
	Máxima	1185,8	586,1	98,1
	Mediana <sup>(*)</sup>	917,5	206,3	82,6
DCF	Mínima	172,5	53,5	30,2
	Média	178,8 $\pm$ 4,1	101,2 $\pm$ 18,4	43,3 $\pm$ 10,6
	Máxima	183,0	120,4	70,2
	Mediana <sup>(*)</sup>	177,3	109,3	37,5
MC-LR	Mínima	22,2	<LQ	67,4
	Média	33,0 $\pm$ 12,0	4,0 $\pm$ 6,3	90,0 $\pm$ 13,5
	Máxima	50,6	16,5	>99,5
	Mediana <sup>(*)</sup>	26,6	<LQ	>99,5

LQ = 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

(\*) Mediana calculada após maturação (28º dia)

Fonte: Autor (2021)

## 7 CONCLUSÕES

Em relação à Fase A – Implementação e validação do método para quantificação dos contaminantes de interesse – pode-se concluir que:

- A linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 0,9984 para DIU e 0,9989 para o DCF;
- Os valores de LD (DIU =  $1,88 \mu\text{g L}^{-1}$  e DCF =  $4,28 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e LQ (DIU =  $6,28 \mu\text{g L}^{-1}$  e DCF =  $14,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ) indicam que o método possui boa sensibilidade;
- Para exatidão e precisão, foram atingidos valores adequados, sendo que as porcentagens de recuperação variaram para o Padrão analítico de 77 a 116% para DCF e de 78 a 129% para o DIU; e para o Produto Comercial de 80 a 119% para DCF e 75 a 126% para o DIU, com DPRs entre as medidas sempre inferiores a 29,32% (valor máximo determinado pela equação de Horwitz);
- O efeito matriz – EM foi considerado satisfatório, e o método cromatográfico foi específico/seletivo para DIU e DCF;

Em relação à Fase B – Biodegradação, foi possível concluir que as degradações dos contaminantes variaram de 0,0 a 12,8% para DIU; de 4,4 a 48,7% para DCF e de 0,0 a 12,2% para MC-LR, sendo que, dentre as bactérias, a *Pseudomonas putida* – 1A foi a que apresentou maior capacidade de biodegradação para a maioria dos contaminantes;

Em relação à Fase C – Experimentos de biofiltração em escala de bancada aplicado ao pré-tratamento de águas, pode-se concluir que:

Para a ativação biológica específica com a bactéria 1A / Experimento C1

- Seguindo o critério de maturação estabelecido (remoção percentual mínima de 95% da concentração teórica inicial de pelo menos um dos contaminantes de interesse) e os resultados obtidos no Experimento C1, considerou-se que a atividade biológica (maturação) foi estabelecida a partir do 49º dia de operação para todos os filtros (AFR, AFL e CAG);

- Todos os filtros (AFR, AFL e CAG) produziram após a maturação (49° dia) efluentes com valores residuais médios inferiores ao LQ do método ( $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de MC-LR e inferiores ao VMP estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM (Brasil, 2017) de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , mesmo se tratando de um estudo de pré-tratamento, o que mostra o potencial da biofiltração para esta aplicação;
- O filtro com CAG foi capaz de produzir efluentes com valores residuais abaixo do VMP estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM (Brasil, 2017) de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  para DIU;
- O filtro com AFR apresentou, para os contaminantes DIU, DCF e MC-LR, valores de remoção correspondente às medianas dos valores residuais de 80,9; 40,6 e 99,5%, respectivamente, para ativação específica com a bactéria 1A;
- O filtro com AFL apresentou, para os contaminantes DIU, DCF e MC-LR, valores de remoção correspondente às medianas dos valores residuais de 59,4; 37,3 e 99,5%, respectivamente, para ativação específica com a bactéria 1A;
- O filtro com CAG apresentou os melhores resultados em relação à remoção dos contaminantes DIU, DCF e MC-LR, com remoções correspondentes às medianas dos valores residuais de 99,7; 79,3 e 99,5%, respectivamente, para ativação específica com a bactéria 1A;

Para a ativação biológica natural associada à específica com a bactéria 1A / Experimento C2:

- Seguindo o critério de maturação estabelecido (remoção percentual mínima de 95% da concentração teórica inicial de pelo menos um dos contaminantes de interesse) e os resultados obtidos no Experimento C2, considerou-se que a atividade biológica foi estabelecida a partir do 28° dia de operação para o filtro de AFL;
- O filtro com AFL apresentou, para os contaminantes DIU, DCF e MC-LR, valores de remoção correspondentes às medianas dos valores residuais de 82,6; 37,7 e 99,5%, para a ativação natural associada à ativação específica com a bactéria 1A, resultando em aumento de remoção apenas para o DIU, quando comparado ao Experimento C1;

- Em relação à investigação da formação de biofilme nos meios granulares, pode-se concluir que a espectroscopia de infravermelho FTIR/ATR mostrou ser uma técnica de aplicação potencial para este fim, por possibilitar a detecção da presença de material orgânico/genético e por inferência, de microrganismos nos meios granulares com baixo custo e de forma rápida e simples.

De forma geral, pôde-se concluir que:

- Para todas as condições de biofiltração avaliadas, as remoções correspondentes às medianas dos valores residuais foram superiores a 99,5% para MC-LR; 59,4% para DIU e 37,3% para DCF, indicando que o contaminante natural MC-LR foi mais facilmente removido do que os demais contaminantes sintéticos, sendo o DCF o mais persistente;
- Para todas as condições de biofiltração avaliadas, o filtro com CAG e ativação específica com a bactéria 1A demonstrou o melhor desempenho para a remoção dos contaminantes de interesse e apresentou remoções médias de 34 e 29% de cor aparente e verdadeira, respectivamente, qualidade aceitável para uma técnica de pré-tratamento.

## BIBLIOGRAFIA

AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & biodegradation*, v. 59, p. 256-272, 2007.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of Cyanobacteria Toxins from Drinking Water by Adsorption on Activated Carbon Fibers. *Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 371 -380, 2008.

AMARANTE JUNIOR, O.; VIEIRA, E. M.; COELHO, R. *Poluentes Orgânicos*, v. 1, São Carlos: Editora Rima, 2006.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consulta Pública nº 262, de 10 de outubro de 2016. Proposta de resolução-rdc que dispõe sobre os critérios para classificação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira e para comparação da ação tóxica de agrotóxicos e afins no âmbito da ANVISA. Disponível em:<<http://portal.ANVISA.gov.br/documents/219201/2782895/Apresenta%C3%A7%C3%A3o+Cl assifica%C3%A7%C3%A3o/6429935a-c918-457f-83cdaea9d80c7a65>>. Acesso em: Outubro de 2020.

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

\_\_\_\_\_.RDC Nº 294, DE 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. Disponível em:  
[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/28588730/RDC\\_294\\_2019\\_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-154bed4c5cda](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/28588730/RDC_294_2019_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-154bed4c5cda). Acesso em: outubro de 2020.

APHA; AWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation 2012. 1496 p.

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

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

AZEVEDO, Sandra MFO et al. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru—Brazil. *Toxicology*, v. 181, p. 441-446, 2002.

BORGES, R. M.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A. Biodegradação dos fármacos ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco de sódio por microrganismos presentes em biofiltros de carvão. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 18., 2009, Campo Grande, Anais [...]. Campo Grande, 2009. p. 1-10.

BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. M.; PRADO, H. F. A.; TANGERINO, E. P. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 4, p. 709-720, 2016.

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

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

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

\_\_\_\_\_. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2019. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-epecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producaoagricola.html?=&t=resultados>>. Acesso em: novembro de 2020.

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos

de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRIAND, E.; GUGGER, M.; FRANÇOIS, J.C.; BERNARD, C.; HUMBERT, J. F.; QUIBLIER, C. Temporal variations in the dynamics of potentially microcystin-producing strains in a bloom-forming *Planktothrix agardhii* (cyanobacteria) population. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 74, p. 3839 – 3848, 2008

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

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

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

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

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

CARMICHAEL, W. W. The toxins of cyanobacteria. *Scientific America*. v. 270, n.1, jan. 1994

CASSINI, S. T. A.; ANTUNES, P. W. P.; KELLER, R. Validação de método analítico livre de acetonitrila para análise de microcistinas por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1208-1213, 2013.

CHAE, S.; NOEIAGHAEI, T.; OH, Y.; KIM, I. S.; PARK, J. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. *Water Research*, v. 149, p. 421 – 431, 2019.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management. Londres e Nova York: WHO, 1999.

CHORUS, I. Cyanotoxins: occurrence, causes and consequences. Berlin: Springer Verlag, 2001

CNABRASIL – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. Panorama do Agro. 2020. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/cna/panorama-doagro#:~:text=O%20agroneg%C3%B3cio%20tem%20sido%20reconhecido,do%20PIB%20bra%20sileiro%5B1%5D>>. Acesso em: Novembro de 2020.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R. Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, Rio de Janeiro: ABES, 2006, 64p.

DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; VAN DER KRAAK, G. Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disrupters. World Health Organization (WHO) - International Programme on Chemical Safety (IPCS), 2002.

DE LA CRUZ, A. A.; ANTONIOU, M. G.; PELAEZ, M.; HISKIA, A.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D. Can we effectively degrade microcystins? – implications for impact on human health status. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 1, p. 19 – 37, 2011.

DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 1999, 114 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos: Editora Rima, 2005, 2 ed., v. 2, 1556 p.

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

DI BERNARDO, L.; MATSUMOTO, T. Estudos entre filtros de fluxo ascendente e descendente com meio filtrante em areia utilizando água decantada como afluente. *Revista DAE*, v. 49, n. 157, p. 188-193, 1989.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. Di B. *Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento*. 1 ed., São Carlos: LDiBe Ltda., 2010.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. L. *Tratabilidade de água e resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: LdiBe, 2011, 454 p.

ERBA, C. M. et al. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 137-142, 2012.

ERBA, C. M.; TANGERINO, E. P.; CARVALHO, S. L.; ISIQUE, W. D. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 137-142, 2012.

FALCONER, I.R. An overview of problems caused by toxic blue-green algae (cyanobacteria) in drinking and recreational water. *Environmental Toxicology*, v. 14, n. 1, p. 5–12, 1999.

FALDA, L. P. *Biofiltração aplicada ao Pré-Tratamento de Águas de Abastecimento para Remoção/Biodegradação de Diuron, Diclofenaco e Microcistinas*. 145f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Londrina. Paraná, Londrina, 2020.

FERENHOF, Helio Aisenberg; FERNANDES, Roberto Fabiano. Desmistificando a revisão de literatura como base para redação científica: método SSF. *Revista ACB*, v. 21, n. 3, p. 550-563, 2016.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

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

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

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

FU, J. et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products by twobiofiltration for drinking water treatment. *Science of the Total Environmental*, v. 664, p. 240-248, 2019.

GAFFNEY, V.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. M. M. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. S1-S5, 2014.

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

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

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. *Microbial biotechnology fundamentals of applied microbiology*. Cambridge University Press: Reino Unido, 2007.

GRIFFITHS D. J.; SAKER, M. L. The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. *Environmental Toxicology*, v. 18, n. 2, p. 78–93, 2003.

GUERRA, A. B et al. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 603 – 612, 2015.

HARADA, Ken-ichi et al. Stability of microcystins from cyanobacteria—III. Effect of pH and temperature. *Phycologia*, v. 35, n. sup6, p. 83-88, 1996.

HASHIMOTO, E. H. Avanço Metodológico no Biocontrole de Cianobactérias Toxigênicas com Ênfase a Degradação de Microcistina-LR e Bioensaio na Qualidade de Água e Piscicultura. 2003. 133 fls. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

HO, Lionel; SAWADE, Emma; NEWCOMBE, Gayle. Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal—A review. *Water Research*, v. 46, n. 5, p. 1536-1548, 2012.

HSE. Health and Safety Executive. Guidelines for validation of analytical methods for nonagricultural pesticide active ingredients and products. 2002. Disponível em: <<http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf>>. Acesso em: Dezembro de 2020.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2018. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. em: Novembro de 2020.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2017. Disponível em <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: Dezembro de 2020.

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

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

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Coordenação Geral de Acreditação. DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, ago. 2016, Revisão no 05, 2016.

\_\_\_\_ Material de referência certificado (MRC) de diclofenaco sódico. 2013. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8937-FISPQ\\_MRC\\_8937\\_Informacoes\\_de\\_Seguranca\\_e\\_Transporte.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8937-FISPQ_MRC_8937_Informacoes_de_Seguranca_e_Transporte.pdf)>. Acesso em: Outubro de 2020.

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

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Paraná em Números. 2018. Disponível em: <[http://www.ipardes.pr.gov.br/pr\\_numeros/index\\_pr\\_numeros\\_pt.htm](http://www.ipardes.pr.gov.br/pr_numeros/index_pr_numeros_pt.htm)>. Acesso em 13 mai. 2019.

IUPAC. International Union Of Pure And Applied Chemistry. 1985. Pure And Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

IUPAC. International Union Of Pure And Applied Chemistry. THE PPDB - Pesticide Properties Database. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso em: maio 2020.

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

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

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. Critical Reviews in Toxicology, v. 34, p. 335-350, 2004.

JOSEPH, L. et al. Removal of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 107, p. 37-47, 2013.

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

KAMOGAE, M.; HIROOKA, E. Y. Microcistinas: risco de contaminação em águas eutróficas. *Acta Scientiarum*, v. 22, n. 5, p. 1189-1200, 2000.

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

KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 2012. 155 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR, 2012.

KAWATA, Rafaela M. Sistema piloto de filtração em membranas para remoção de diuron e diclofenaco em águas para abastecimento. 2019. 159 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

KÖCK-SCHULMEYER, Marianne et al. Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). *Chemosphere*, v. 215, p. 515- 23, 2019.

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

KOTTURI, Gopaul; ROBINSON, Campbell W.; INNIS, William E. Phenol degradation by a psychrotrophic strain of *Pseudomonas putida*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 34, n. 4, p. 539-543, 1991.

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

KURIAMA, F. Avaliação do potencial de biodegradação de microcistinas e biocontrole de cianobactérias por microrganismos em água. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

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

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

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. R. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n.6, p 1043 – 1054, 2017.

LIMA, D.R.S.; AFONSO, R.J.C.F.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S.F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LIU, J. et al. Microorganism-decorated nanocellulose for efficient diuron removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 354, p. 1083-1091, 2018.

LOGSDON, G. S. et al. Slow filtration for small water systems. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 348, n. 5, p. 339-348, 2002.

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

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informe Econômico da Política Agrícola. 2016. Disponível em:<

<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politicaagricola/arquivos-deestatisticas/edicao-no-06-2016.pdf>>. Acesso em: Outubro de 2020.

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

MATAMOROS, V.; FRANCO, J.; Assessing the use of sand, peat soil, and pine bark for the attenuation of polar pesticides from agricultural run-off: a bench-scale column experimente. *Environmental Science and Pollution Research*, v.25, p. 20640-20647, 2018.

MÅTENSSON, J; JABUR, H. S. Mishaps linked to incorrect use of slow sand filters. In: Gimber, R; Graham, N. J. D.; COLLINS, M. R. Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes. London: IWA Publishing, 2006, p. 78-82.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L Estratégias de Isolamento de Microorganismos Envolvidos na Degradação de Xenobióticos. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. *Microbiologia Ambiental*, 2ª ed, EMBRAPA, 2008.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

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

METCALF, J. S.; CODD, G. A. Cyanotoxins. In: WHITTON, B. A. *Ecology of cyanobacteria II: Their diversity in time and space*. Springer, 2012, p. 651-675

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

MINILLO, A.; FREITAS, S. C.; ISIQUE, W. D.; PRADO, H. F. A.; DIMITROV, M. R.; PAIZÃO, D. A. A.; LEMOS, E. G. M; TANGERINO, E. P. Biodegradação da hepatotóxina (D-Leu1)-microcistina-LR por bactérias presentes em filtros biológicos de carvão. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 205-214, 2013.

MONCADA, Adriana. Environmental fate of diuron. Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, 2004.

MOHAMED, Z. A.; MOHAMED, A. D., MOHAMED, I. A., AHMAD, K. E., WESAM, M. E. Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 15, p. 716 – 727, 2015.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 1452-1462, 2011.

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

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes emmatrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v.40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOREIRA, I. S.; BESSA, V. S.; MURGOLO, S.; PICCIRILLO, C.; MASCOLO, G.; CASTRO, P. M. L. Biodegradation of Diclofenac by the bacterial strain *Labrys portucalensis* F11. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 152, p. 104-113, 2018.

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

OBERHOLSTER, P. J.; BOTHA, A. M.; GROBBELAAR, J.U. *Microcystis aeruginosa*: source of toxic microcystins in drinking water. *African Journal of Biotechnology*, v. 3, n. 3, p. 159 – 168, 2004

ORTOLAN, A. V. S. Adsorção com carvão ativado granular e degradação biológica para o tratamento avançado de águas de abastecimento: remoção de Microcistina em escala laboratorial. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

PÁDUA, V. L. (org.). Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. Volume 5. Água. Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rede Cooperativa de Pesquisas. Belo Horizonte, v. 1, 2009.

PÁDUA, V. L. Introdução ao tratamento de água. In: PÁDUA, V.L.; HELLER, L. Abastecimento de água para consumo humano. Belo Horizonte: UFMG, 2010. p. 531-583

PAERL, H.W.; HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environmental Microbiology Reports*, v. 1, n. 1, p. 27 – 37, 2009.

PARANÁ. Secretaria do Estado da Saúde. Plano de Vigilância e Atenção à Saúde de Populações Expostas aos Agrotóxicos do Estado do Paraná- 2017 a 2019. 2018. Disponível em <[http://www.saude.pr.gov.br/arquivos/File/PlanoAgrotoxic30\\_05\\_18.pdf](http://www.saude.pr.gov.br/arquivos/File/PlanoAgrotoxic30_05_18.pdf)>. Acesso em: Novembro de 2020.

PARK, J.; JUNG, S.; YI, I.; CHOI, J.; KIM, S.; LEE, S. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. *Chemosphere*, v. 177, p.15-23, 2017.

PEARSON, M.J. Toxic blue-green algae. Report of the national rivers Authority. UK, 1990. 127p. (Water Quality Series, 2).

PEIXOTO, R. S.; ROSADO, A. S.; TAKETANI, R. G. Bioprospecção da Diversidade Microbiana Cultivável e não Cultivável. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. *Microbiologia Ambiental*, 2ª ed, EMBRAPA, 2008.

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

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

PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHIMDT, W. Relevance of intra and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, v. 30, n. 1, p. 7 -15, 2002.

PIMENTA, J. A. A. Remoção de diuron e diclofenaco em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção. 123f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Londrina. Paraná, Londrina, 2019.

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

PUDDICK J.; PRINSEP M. R.; WOOD S. A.; KAUFONONGA S. A.; CARY S. C.; HAMILTON D. P. High levels of structural diversity observed in Microcystins from *Microcystis* CAWBG11 and characterization of six new Microcystin congeners. *Marine Drugs*, v. 12, p. 5372-5395, 2014.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. *Revista Liberato*, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

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

RICHARDSON, S.; KIMURA, S. Y. Wate Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical chemistry*, v.88, p.546-582, 2016

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

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

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

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

ROSA, J. L. Biofiltração aplicada ao tratamento de águas para remoção/biodegradação de microcistinas. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RUBIO-BELLIDO, M. et al. Assisted attenuation of a soil contaminated by diuron using hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and organic amendments. *Science of the Total Environment*, v. 502, p. 699-705, 2015.

SÁ, J. C.; BORGES, E. L.; BRANDÃO, C. C. S. Influência do diâmetro efetivo da areia na eficiência da filtração lenta no tratamento de águas contendo *Microcystis aeruginosa*. *Lloydia (Cincinnati)*, v. 518, 2006.

SALATI, D. S. Desempenho da filtração lenta com diferentes períodos de amadurecimento no tratamento de água com elevadas densidades de células tóxicas de *Microcystis aeruginosa*. 2010. 125 fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília/DF.

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

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. *Biológico*, v. 73, p. 91-92, 2011.

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

SENS, M. K.; DALSSASSO, R. L.; MONDARDO, R. I.; FILHO, L. C. M. Filtragem em margem. In: PÁDUA, V. L. (coord.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006, p. 173-236.

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, R. L.; GOIÁS SANTOS, D. C.; DANTAS, A. D.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coord.). Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 392p, 2009.

SHARMA, V. K.; TRIANTIS, T.; ANTINIOU, M.; HE, X.; PELAEZ, M.; HAN, C.; SONG, E.; O'SHEA, K.; CRUZ, A.; KALOUDIS, T.; HISKIA, A.; DIONYSIOU, D. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 91, p. 3-17, 2012.

SHI, H.; DING, J.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. pH effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. *Harmful Algae*, v. 19, p. 61-67, 2012.

SIMAZAKI, D.; FUJIWARA, J.; MANABE, S.; MATSUDA, M.; ASAMI, M.; KUNIKANE, S.; Removal of selected pharmaceuticals chlorination, coagulation-sedimentation and powdered activated carbon treatment. *Water Science & Technology – WST*, 2008.

SIMPSON, D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*, v. 42, n. 12, p. 2839-2848, 2008.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial Toxins. In: *Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management*. World Health Organization (WHO). Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. F. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 216-219, 2010.

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.A.F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. *Caderno Temático*, v. 6, 27p. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SOLANO, M.; MONTAGNER, C. C.; VACCARI, C.; JARDIM, W. F.; ALSEMO-FRANCI, J. A.; CAROLINO, R. O.; LUVIZATTO, J. F.; UMBUZEIRO, G. A.; CAMARGO, J. L.; Potential Endocrine Disruptor Activity of Drinking Water Samples. *Endocrine Disruptors*, v 3, 2015.

SOUSA, Livia Alves Oliveira de et al. Prevalência e características dos eventos adversos a medicamentos no Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 34, p. e00040017, 2018.

SPADOTTO, C. A. et al. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 49 p., 2010.

STEELE, M. E. J. et al. Dissolved oxygen issues with a granular activated carbon sandwich™ slow sand filtration. In: GIMBER, R.; GRAHAM, N. J. D.; COLLINS, M. R. Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes. London: IWA Publishing, 2006, p. 83-94.

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

TANGERINO, E. P.; CAMPOS, L. C.; BRANDÃO, C. C. S. Filtração Lenta. In: PÁDUA, V. L. (coord.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006, p. 237-273.

TERIN, U. C.; SABOGAL-PAZ, L.P. Microcystis aeruginosa and microcystin-LR removal by household slow sand filters operating in continuous and intermittent flows. *Water Research*, v. 150, p. 29-39, 2019.

THOTTUMKARA, A. P.; PARSONS, W. H; DU BOIS, J. Saxitoxin. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 23, p. 5760 – 5784, 2014.

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

TODESCHINI, B.que et al. Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento

de água no Rio Grande do Sul. 123 pg. 2013. Dissertação de Mestrado Profissionalizante em Perícias Ambientais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - 2013.

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

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

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron. 2003. Disponível em: <[https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron\\_red-2.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron_red-2.pdf)>. Acesso em: Novembro de 2020.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Decision Documents for Atrazine. Washington: USEPA, 2006.

USGS. United States Geological Survey. Contaminants of Emerging Concern in the Environment. 2012. Disponível em <<https://toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php>>. Acesso em Outubro de 2020.

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

VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.

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

WANG, H.; HO, L.; LEWIS, D. M.; BROOKES, J. D.; NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Research*, v. 41, n. 18, p. 4262-4270, 2007b.

WANG, Y.; SHAN, H.; HAUG, R. H.; PASQUALI, M.; SMALLEY, R. E. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 6, p. 1249-1252, 2007a.

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

WESTRICK, J. A.; SZLAG, D. C.; SOUTHWELL, B. J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 397, p. 1705-1714, 2010.

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

WHO. World Health Organization. Pharmaceuticals in Drinking-water. 2011a. Disponível em: <[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/pharmaceuticals\\_20110601.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_20110601.pdf)>. Acesso em: Outubro de 2020.

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

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

YAMASHITA, C. R. T.; ROSA, J. L.; KAWAMURA, O.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Comparação de métodos para análise de microcistinas: imunoenensaio elisa competitivo indireto implementado em laboratório vs cromatografia líquida de ultra eficiência. In: 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, v. 1. p. 81-90, 2017.

## APÊNDICE

APÊNDICE I – Dados da caracterização físico-química das águas brutas ajustadas/diluídas produzidas a partir da água bruta e da água filtrada (sem cloro) da ETA Tibagi, utilizadas na Fase Experimental C.

Tabela 45 - Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas/diluídas – Experimento C1

Coleta	Turbidez (uT)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Condutividade Elétrica (µS cm <sup>-1</sup> )	Abs <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )
18/05/2020	11,48	7,14	23	212	177	93,4	0,0677
01/06/2020	15,38	7,18	22	206	181	90,1	0,1015
29/06/2020	11,87	6,50	20	221	164	98,1	0,0655
06/07/2020	10,70	6,85	15	215	118	98,1	0,0814
20/07/2020	16,30	7,17	18	206	158	135,6	0,0911
30/07/2020	14,23	7,03	18	221	216	135,3	0,0833
03/08/2020	11,37	7,29	23	202	183	129,4	0,1057

Fonte: Autor (2020)

Tabela 46 - Caracterização físico-química das águas brutas ajustadas/diluídas – Experimento C1

Coleta	Turbidez (uT)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Condutividade Elétrica (µS cm <sup>-1</sup> )	Abs <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )
01/06/2020	15,38	7,18	22	206	181	90,1	0,1015
29/06/2020	11,87	6,50	20	221	164	98,1	0,0655
06/07/2020	10,70	6,85	15	215	118	98,1	0,0814
20/07/2020	16,30	7,17	18	206	158	135,6	0,0911
30/07/2020	14,23	7,03	18	221	216	135,3	0,0833
03/08/2020	11,37	7,29	23	202	183	129,4	0,1057

Fonte: Autor (2020)