



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

LARISSA MARIA DE SOUZA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR NA ADSORÇÃO DE FIPRONIL**

Ilha Solteira

2020

LARISSA MARIA DE SOUZA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR NA ADSORÇÃO DE FIPRONIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias ambientais.

Prof. Dr. Marcelo Libânio

Orientador

Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baeta

Coorientador

Ilha Solteira

2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B238a Barbosa, Larissa Maria de Souza.
Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na
adsorção de fipronil / Larissa Maria de Souza Barbosa. -- Ilha Solteira: [s.n.],
2020
83 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e
Tecnologias Ambientais, 2020

Orientador: Marcelo Libânio
Coorientador: Bruno Eduardo Lobo Baeta
Inclui bibliografia

1. Tratamento de água. 2. Pesticidas. 3. Biomassa.


Raiane da Silva Santos


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de fipronil em águas naturais

AUTORA: LARISSA MARIA DE SOUZA BARBOSA

ORIENTADOR: MARCELO LIBÂNIO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL,
área: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO LIBÂNIO

Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos / Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG



Profa. Dra. JULIANA HELOISA PINÉ AMÉRICO PINHEIRO
Departamento de Ciências Ambientais / Universidade Brasil



Profª. Drª. MARYS LENE BRAGA ALMEIDA

Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil / Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Ilha Solteira, 24 de agosto de 2020

Aos meus pais,
com carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu ponto de apoio frente às adversidades.

Aos meus pais, Leila e João, por todas as orações, suporte e educação. Agradeço ao meu irmão, por servir de inspiração para minha vida acadêmica, e a toda a minha família que sempre me apoiou.

Ao Prof. Dr. Marcelo Libânio, pela confiança, pela disponibilidade, pelos ensinamentos e, principalmente, por ter me presenteado com a oportunidade de morar em Minas Gerais. Ao Prof. Dr. Bruno Baeta, pela sua fundamental orientação.

A todos do Laboratório de Química Tecnológica Ambiental da UFOP, em especial ao Oscar Herrera, pela leveza, alegria e por sempre se mostrar disposto a ajudar.

A todos do Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da UFOP, em especial ao André, por todas as horas que me acompanhou nas análises, pela ajuda com a dissertação e pelas boas conversas.

Aos laboratórios da UFOP que tornaram possíveis as caracterizações dos materiais e análises dos resultados necessárias neste trabalho.

Aos amigos do Rotary e Rotaract Club de Ouro Preto e de Belo Horizonte por todas as conversas, conselhos e companheirismo. A experiência de morar em Minas não teria sido tão rica sem vocês.

À Universidade Estadual Paulista, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Universidade Federal de Ouro Preto por todo o apoio e suporte na realização dos experimentos.

E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao longo do mestrado.

[...]

Porém se os justos Céus, por fins ocultos,

Em tão tirano mal me não socorrem;

Verás então, que os sábios,

Bem como vivem, morrem.

Eu tenho um coração maior que o mundo!

Tu, formosa Marília, bem o sabes:

Um coração, e basta,

Onde tu mesma cabes.

Tomás Antônio Gonzaga

RESUMO

Em estações de tratamento de água a eficiência de remoção de determinados pesticidas não ultrapassa 40% sendo necessária a associação de processos mais eficazes para a remoção total destes microcontaminantes. A adsorção está entre os processos aplicados no tratamento das águas naturais para diminuir as concentrações de pesticidas e, dentro desse cenário, a biomassa residual vem ganhando destaque por ser um material renovável, de baixo custo, abundante na natureza, por requerer pouco processamento e ter grande potencial de adsorção. Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do fipronil utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção em batelada e ensaios de *Jar Test*. A análise do fipronil foi realizada por HPLC-MS/MS. Aos resultados obtidos nos ensaios foram aplicadas isotermas: *Langmuir*, *Freundlich* e *Tempkin*, tendo-se verificado que a que melhor descreve os resultados é a de *Freundlich*. Verificou-se ainda que as porcentagens de remoção alcançadas com a cinza (da ordem de 75 – 80 %) são inferiores às porcentagens de remoção alcançadas com o carvão ativado (da ordem de 79 – 97 %), o que se justifica pelo tratamento térmico e químico realizado na ativação dos carvões ativados. A aplicação dos adsorventes em *Jar test*, com água bruta de elevada turbidez provocou aumento na turbidez remanescente da água e resultou em porcentagens inferiores de remoção do pesticida. Ainda assim, em função das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar serem um resíduo gerado em atividade industrial de grande magnitude nacional e considerando os preceitos de sustentabilidade e da economia circular a utilização deste tipo de material para remoção de pesticidas demonstra ser uma alternativa ambientalmente sustentável.

Palavras-chave: Pesticidas. Tratamento de água. Biomassa.

ABSTRACT

In water treatment plants, the efficiency of removal of certain pesticides does not exceed 40%, being necessary association with more effective processes for completely microcontaminants removal. Adsorption is among the processes applied in the treatment of natural waters to reduce pesticide concentrations and, within this scenario, the residual biomass has been gaining prominence for being a renewable, low-cost material, abundant in nature, requiring little processing and having great potential for adsorption. This work aimed to study the adsorption of fipronil using sugarcane bagasse fly ash as an adsorbent material. For this, batch adsorption tests and Jar Test were performed. The analysis of fipronil was performed by HPLC-MS/MS. Isotherms were applied to the results obtained in the tests: *Langmuir*, *Freundlich* and *Tempkin*, and it was found that the one that best describes the results is that of *Freundlich*. It was also found that the removal percentages achieved with ash (on the order of 75 - 80%) are lower than the removal percentages achieved with activated carbon (on the order of 79 - 97%), which is justified by the heat treatment and chemical carried out in the activation of activated carbon. The application of the adsorbents in Jar test, with raw water of high turbidity caused an increase in the remaining turbidity of the water and resulted in lower percentages of pesticide removal. Even so, due to the sugarcane bagasse ashes being a residue generated in industrial activity of great national magnitude and considering the precepts of sustainability and the circular economy, the use of this type of material for pesticide removal proves to be an alternative environmentally sustainable.

Keywords: Pesticides. Water treatment. Biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2018.....	19
Figura 2. Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$) ...	20
Figura 3. Quantitativo de fipronil comercializado por unidade federada - Brasil (2018)	22
Figura 4. Dissociações do fipronil	23
Figura 5. Evolução de parâmetros químicos nos sucessivos padrões de potabilidade nacionais	28
Figura 6. Isotermas de adsorção	38
Figura 7. Disposição das peneiras utilizadas no ensaio	44
Figura 8. Equipamento de <i>Jar Test</i>	48
Figura 9. Jarros após adição dos adsorventes	49
Figura 10. Cromatógrafo a líquido acoplado ao espectrômetro de massas modelo LCMS-8040 Shimadzu	51
Figura 11. Cromatograma do fipronil na concentração de 5 ppb	54
Figura 12. Imagens de MEV da superfície da CBC	57
Figura 13. Granulometria do material	59
Figura 14. Curva para a determinação do PCZ da cinza	60
Figura 15. Eficiência de remoção com a massa de adsorvente	61
Figura 16. Capacidade de adsorção versus concentração final do fipronil no equilíbrio	62
Figura 17. Modelo de isoterma de Langmuir linearizado	64
Figura 18. Modelo de isoterma de Freundlich linearizado	64
Figura 19. Modelo de isoterma de Tempkin linearizado	65

Figura 20. Eficiência de remoção com o tempo de contato	66
Figura 21. Eficiência de remoção da cinza e do carvão ativado	67
Figura 22. Turbidez remanescente (uT).....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pesticidas listados na Portaria 2914/2011	28
Tabela 2. Vantagens e desvantagens de diferentes pontos de adição de CAP	33
Tabela 3. Pesquisas relacionadas à utilização da CBC como material adsorvente	36
Tabela 4. Parâmetros do espectrômetro de massas para a detecção dos analitos	52
Tabela 5. Condições cromatográficas empregadas para a separação dos analitos	53
Tabela 6. Compostos presentes nas amostras de cinza	56
Tabela 7. Massas retidas em cada peneira	58
Tabela 8. Coeficientes das isotermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e <i>Tempkin</i>	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
AQR	Avaliação Quantitativa de Risco
AQRQ	Avaliação Quantitativa de Risco Químico
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CBC	Cinza do bagaço de cana-de-açúcar
CEO	Concentração de Efeito Observado
CI	Carbono inorgânico
CL ₅₀	Concentração Letal 50
COT	Carbono Orgânico Total
CSEO	Concentração Sem Efeito Observado
CT	Carbono Total
ETA	Estação de Tratamento de Água
°C	Grau Celsius
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPC	Perda por calcinação
ppm	Partes por milhão
µg	Micrograma (10^{-6} g)
µL	Microlitro (10^{-6} L)

mg	Miligrama (10^{-3} g)
mL	Mililitro (10^{-3} L)
ng	Nanograma (10^{-9} g)
SAA	Sistemas de Abastecimento de Água
SIAMIG	Associação das Indústrias Sucreenergéticas de Minas Gerais
UV	Ultravioleta
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Pesticidas.....	20
3.2 Fipronil	22
3.3 Toxicidade do fipronil para organismos não-alvo	25
3.4 Fipronil em ambientes aquáticos.....	27
3.5 Aspectos de legislação referentes ao tratamento de água para consumo humano	28
3.6 Técnicas de tratamento de água de abastecimento.....	31
3.6.1 Ciclo completo	31
3.6.2 Aspectos relacionados à adsorção e ao emprego do carvão ativado para o tratamento de água.....	33
3.7 Adsorventes de baixo custo	35
3.8 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	37
3.9 Isotermas de adsorção.....	38
3.9.1 Isoterma de Langmuir	40
3.9.2 Isoterma de Freundlich	41
3.9.3 Isoterma de Tempkin	42
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1 Reagentes, solventes, equipamentos e vidrarias.....	43
4.2 Caracterização da CBC	43
4.1.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45

4.1.2 Ensaio de granulometria	45
4.1.3 Determinação do Ponto Isoelétrico	46
4.3 Estudos de adsorção	47
4.3.1 Isotermas de adsorção	47
4.3.2 Tempo de contato	48
4.3.3 Estudos de adsorção com carvão ativado	48
4.3.5 Jar test	49
4.4 Condições cromatográficas e de detecção no espectrômetro de massas	52
a) Otimização das condições do espectrômetro de massas	53
b) Condições cromatográficas	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Caracterização da CBC	57
5.1.2 Ensaio de granulometria	60
5.1.3 Análise do Ponto Isoelétrico (pH _{PCZ})	61
5.2 Estudos de adsorção	62
5.2.1 Isotermas de adsorção	62
5.2.2 Tempo de contato	67
5.2.3 Estudos de adsorção com carvão ativado	68
5.2.4 Jar test	69
6 CONCLUSÕES	72
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXO A	84
ANEXO B	85

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos brasileiros têm documentado a contaminação de mananciais hídricos por vários tipos de pesticidas. Um desses estudos monitorou a ocorrência de 41 pesticidas em águas superficiais e subterrâneas do Estado de São Paulo no período de setembro de 2015 a agosto de 2016. Os pesticidas 2,4-D, clorpirifós, fipronil, imidacloprido e malationa foram detectados em valores acima de critérios nacionais e internacionais para proteção da vida aquática (CETESB, 2019).

Mesmo em concentrações-traço ($\mu\text{g/L}$ ou ng/L), os pesticidas representam um risco potencial quando atingem mananciais superficiais e subterrâneos. Os efeitos adversos desses micropoluentes sobre a saúde humana podem ser resultado de condições agudas, se o tempo de exposição for curto e as doses elevadas, ou crônicas, se o tempo de exposição for longo e as doses muito baixas; podem ser tóxicos, afetando seriamente funções biológicas ou provocando a morte; carcinogênicos, induzindo o crescimento descontrolado de células, levando a tumores malignos; mutagênicos, causando alterações hereditárias do material genético das células ou ainda, teratogênicos, causando deformações congênitas não hereditárias. (MENDES, 2006).

A fragilidade das políticas públicas e a precariedade dos serviços de saneamento no Brasil vêm provocando sérios impactos aos sistemas aquáticos naturais e, por extensão, ao próprio ser humano (SODRÉ, 2012). De acordo com os dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) de 2018, apenas 53,2 % da população brasileira possui acesso à rede coletora de esgoto e apenas 46,3 % dos esgotos do país recebem algum tipo de tratamento antes de serem lançados nos corpos d'água. O índice de atendimento total com rede de abastecimento de água é de 83,6 %, estando o melhor percentual (91,0 %) na Região Sudeste. (SNIS, 2018).

Com a deterioração acentuada da qualidade da água bruta recai a dúvida sobre a eficiência das estações de tratamento de água (ETA). Como a maioria dos sistemas produtores de água no Brasil foi concebida há 30 ou mais anos, adotando o tipo convencional ou variações mais simplificadas como a filtração

direta, é natural que as tecnologias implantadas enfrentem dificuldade para a inclusão de etapas adicionais, adequadas à remoção de contaminantes antes desconhecidos ou inquantificáveis (MENDES, 2006).

Existem cerca de 7.500 estações de tratamento de água construídas no país, em sua grande maioria, com ciclo completo (coagulação, floculação, decantação e filtração) (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013). Dentre as técnicas complementares de tratamento, a adsorção em carvão ativado é um dos processos mais eficazes para a remoção de pesticidas (GORZA, 2012). Todavia, o custo elevado do carvão ativado e sua baixa capacidade de regeneração pode tornar inviável a sua utilização no tratamento de águas de abastecimento. Assim, tem crescido o número de estudos que utilizam materiais naturais ou resíduos industriais como adsorventes. Alguns adsorventes naturais como sementes de moringa oleífera, crambe, pinhão, manso, cascas de mandioca, castanha do Brasil, castanha de caju e de pinus (GONÇALVES JUNIOR, 2013), taboa, bucha natural, paina, fibra de coco, algodoeiro-de-seda (MENDES e FREITAS, 2014), cinza de casca de arroz e cinza de caldeira industrial (ESTRELA et al., 2016) têm demonstrado boa eficiência na remediação de águas contaminadas com pesticidas.

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), um dos resíduos industriais mais abundantes no Brasil, já demonstrou grande potencial como adsorvente para íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} (FERREIRA et al., 2015), ácido acetilsalicílico (SILVA, 2017), corantes (SHAH et al., 2013) e diclofenaco (SALOMÃO et al., 2019). Desta forma, este trabalho buscou avaliar a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para remoção do pesticida fipronil, a fim de adicionar valor a este resíduo, tornando seu processo de queima mais ambientalmente adequado e interessante do ponto de vista econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a eficiência da adsorção de fipronil em cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como alternativa ao carvão ativado comercial (Synth®).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a faixa granulométrica que melhor caracteriza a cinza do bagaço de cana-de-açúcar;
- ✓ Construir as isotermas de adsorção e ajustar ao melhor modelo;
- ✓ Comparar o comportamento de adsorção dos materiais adsorventes;
- ✓ Avaliar a eficiência do uso da CBC aplicada durante a coagulação em sistemas de tratamento convencional tratando águas naturais de elevada turbidez.

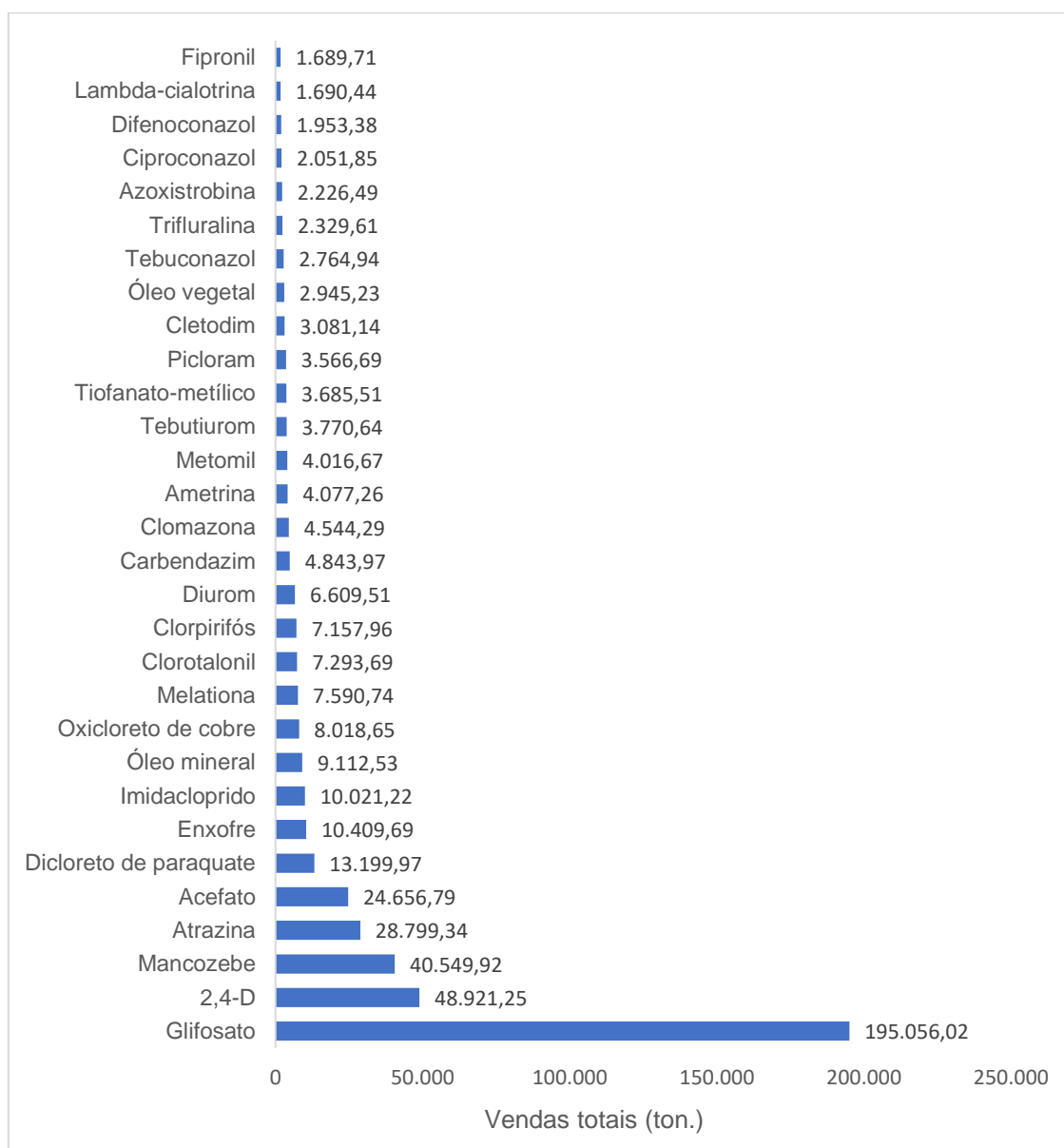
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Pesticidas

De acordo com a Lei nº 7.802, de 11/7/1989, pesticidas são definidos como:

- a) Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres considerados nocivos;
- b) Substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Por definição, ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos pesticidas. Em 2018, foram identificados 310 ingredientes ativos. Desse total, 88 tiveram suas vendas divulgadas de forma individualizada por apresentarem no mínimo três empresas detentoras de registro de produtos à base de cada uma dessas substâncias. A venda total no mercado interno dos 88 ingredientes ativos correspondeu a 501,7 mil toneladas, 91% do valor total das vendas de pesticidas e afins químicos e bioquímicos de 2018. Na Figura 1 estão representados os 30 ingredientes ativos mais vendidos no ano de 2018 (IBAMA, 2018).

Figura 1. Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2018

Fonte: IBAMA, 2018.

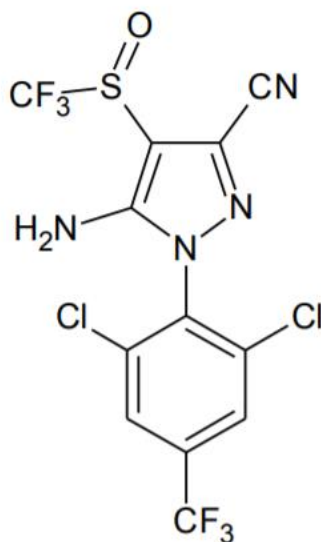
Além das vendas internas registradas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), o cenário agroquímico nacional é composto por diversos produtos ilegais. Segundo Lemos et al. (2018), entre janeiro de 2012 e outubro de 2017, 1224 apreensões de diferentes pesticidas foram objetos de laudos da Polícia Federal. Os estados com maior número de pesticidas periciados foram: Rio Grande do Sul, Paraná, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. Os ingredientes ativos metsulfuram-metílico, imidacloprido,

benzoato de emamectina, fipronil, tiametoxam, acetamiprido, tebuconazol, lamda-cialotrina, glifosato e clomazona foram os dez mais apreendidos em ordem decrescente de quantidade de produtos examinados.

3.2 Fipronil

O fipronil (5 – amino – 1 – [2,6 – dichloro – 4 – (trifluoromethyl) phenyl – 4 – (trifluoromethylsulfinyl) – 1H – pyrazole – 3 – carbonitrile), representado na Figura 2, é um inseticida do grupo químico fenil pirazol, que se enquadra na classe toxicológica II, sendo considerado altamente tóxico e facilmente encontrado no mercado em diversas formulações (emulsões, grânulos e pó) (OLIVEIRA, 2017; GOMES JUNIOR, 2017).

Figura 2. Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$)



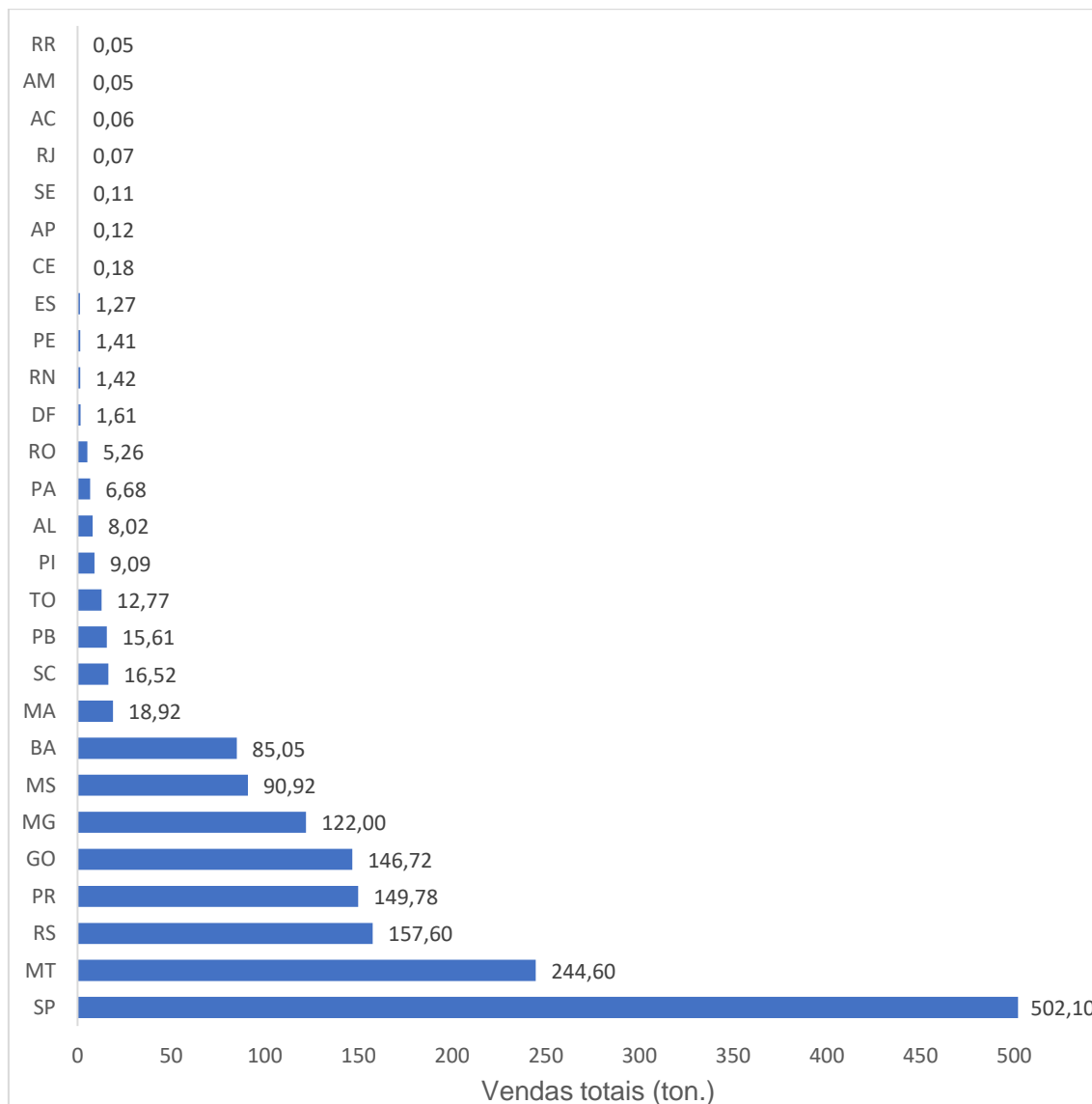
Fonte: GOMES JUNIOR, 2017

O mecanismo de ação do fipronil atua especificamente no sistema nervoso central (SNC) do inseto, bloqueando os canais de cloreto regulados pelos receptores do ácido gama aminobutírico (GABA), causando paralisia, convulsões e morte dos insetos (MARTINS, 2009).

O fipronil é amplamente utilizado na agricultura no tratamento foliar nas culturas de algodão e soja e no tratamento de solo nas culturas de batata, cana-de-açúcar e milho, para combater: curuquerê, bicudo, tripés, tamanduá-da-soja, vaquinha-verde amarela, cupim e outros. Também é muito utilizado na medicina veterinária para controle de uma vasta variedade de insetos, como baratas, mosquitos, carrapatos e pulgas (GOMES JUNIOR, 2017).

Conforme mencionado na Figura 1, o fipronil foi o 30º ingrediente ativo mais vendido no Brasil no ano de 2018. Em números absolutos isso representou 1.689,71 toneladas, cerca de 0,34% de toda a venda de pesticidas no ano correspondente. Destacaram-se os estados de São Paulo, Mato Grosso, Rio Grande do Sul, Paraná e Goiás como os maiores comercializadores e Roraima, Amazonas e Acre como os estados que menos comercializaram o pesticida no referido ano, como apresentado na Figura 3 (IBAMA, 2018).

Figura 3. Quantitativo de fipronil comercializado por unidade federada - Brasil (2018)

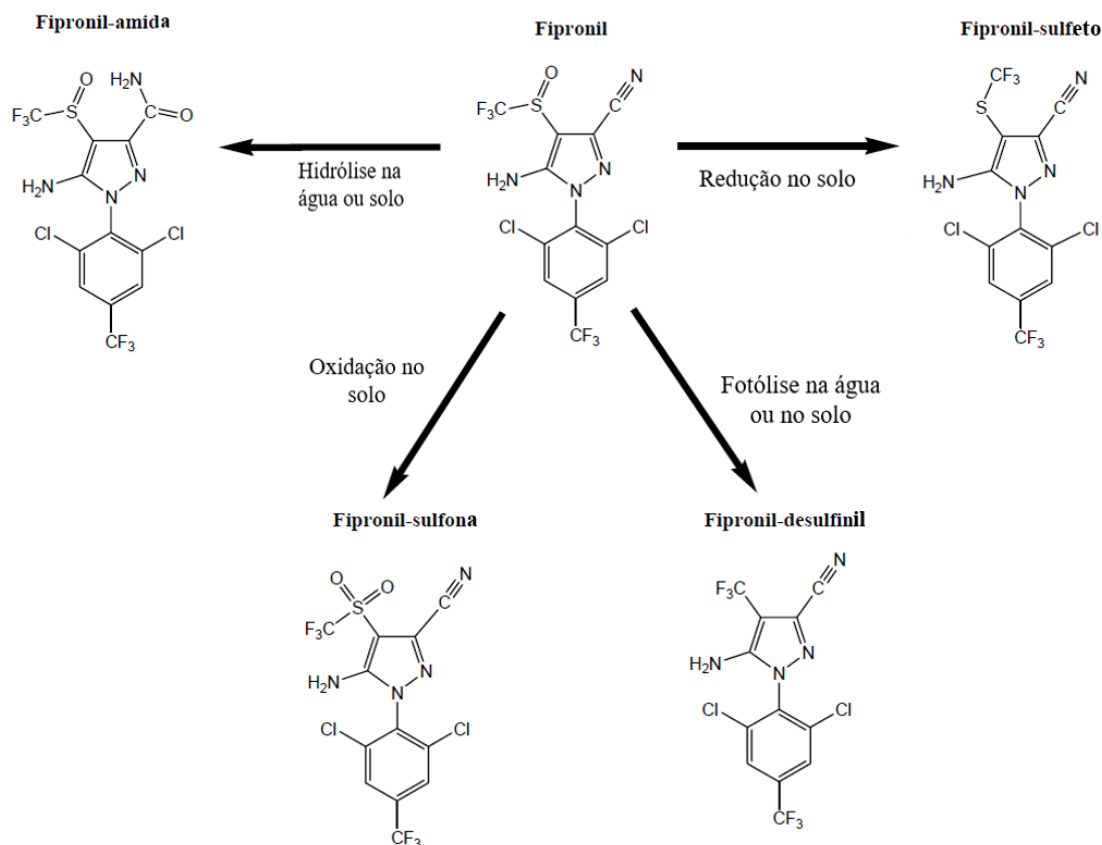


Fonte: IBAMA, 2018.

O fipronil é levado à hidrólise em pH levemente ácido a neutro, mas degrada-se com uma meia-vida de 28 dias em soluções mais básicas (pH 9). No solo, quando exposto à luz, degrada lentamente, com meia-vida de 34 dias (U.S.EPA. 1996). Um dos principais produtos de degradação do fipronil é o fipronil-desulfínil, geralmente mais tóxico que o composto original e muito persistente (TINGLE et al., 2003). Na Figura 4 estão representadas as dissociações do fipronil em fipronil-sulfeto, fipronil-desulfínil, fipronil-sulfona e

fipronil-amida, por meio de redução, fotólise, oxidação e hidrólise, respectivamente.

Figura 4. Dissociações do fipronil



Fonte: Adaptado de Bobé et al. (1998)

3.3 Toxicidade do fipronil para organismos não-alvo

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com sua composição, atuando sobre diferentes organismos-alvo (BAIRD, 2002). A toxicidade dos pesticidas, entretanto, não se limita aos seus organismos-alvo. A exposição a misturas de pesticidas em baixas doses pode ter impactos duradouros e negativos sobre a saúde humana a longo prazo, estando algumas relacionadas com o aumento de doenças crônicas degenerativas, neurodesenvolvimento, déficits e câncer (HERNÁNDEZ, 2013).

O fipronil é altamente tóxico para abelhas ($CL_{50} = 0,004 \mu\text{g}/\text{abelha}$), lagartos (CL_{50} para *Acanthodactylus dumerili* (Lacertidae) $30 \mu\text{g a.i./g. pc}$) e aves galináceas ($CL_{50} = 11,3 \text{ mg/ kg codorniz}$), mas apresenta baixa toxicidade para aves aquáticas ($CL_{50} > 2150 \text{ mg/kg pato-real}$). É moderadamente tóxico para mamíferos por exposição oral ($CL_{50} = 97 \text{ mg/kg}$ para ratos; $CL_{50} = 91 \text{ mg/kg}$ para camundongos) (TINGLE et al., 2003).

Estudos de toxicidade aguda de 96 horas mostram que o fipronil é altamente tóxico para o peixe-lua bluegill ($CL_{50} = 0,083 \text{ ppm}$) e altamente tóxico para a truta arco-íris ($CL_{50} = 0,246 \text{ ppm}$). Os resultados de um estudo de toxicidade em fase inicial da vida dos peixes em truta arco-íris mostram que o fipronil afeta o crescimento larval com uma Concentração Sem Efeito Observado (CSEO) de $0,0066 \text{ ppm}$ e uma Concentração de Efeito Observado (CEO) de $0,015 \text{ ppm}$. O fipronil também se mostrou tóxico em estudos com invertebrados de água doce (*Daphnia magna*), ostras, camarões e plantas aquáticas (U.S.EPA. 1996).

Existem poucos relatos de intoxicação em humanos. Em estudos com exposição aguda em mamíferos, o fipronil demonstrou alta toxicidade pela via gastrointestinal. Na exposição crônica em ratos foram observadas convulsões (algumas vezes resultando em morte), decréscimo do peso corpóreo, alterações hematológicas e alterações nos parâmetros bioquímicos tais como colesterol, cálcio, proteínas e hormônios. O fipronil foi carcinogênico em ratos machos e fêmeas, produzindo tumores benignos e malignos na tireoide em doses mais altas de estudo (ADAPAR, 2017).

No Brasil existem áreas totais sendo pulverizadas com fipronil não havendo a menor preocupação com possíveis contaminações e prejuízos aos ecossistemas. Há registros sobre a redução do número de abelhas em várias partes do país e, uma vez que a molécula pode atingir lençóis freáticos, rios e lagoas, a utilização irracional do fipronil tem potencial para causar o desequilíbrio direto da população dos organismos vivos que se estabelecem em ambientes alagados (AMARAL, 2012).

3.4 Fipronil em ambientes aquáticos

Os pesticidas atingem sistemas aquáticos, como rios e lagos, por meio de aplicação intencional, do escoamento superficial ou da erosão do solo contaminado. Outra forma de contaminação é a disposição de pesticidas e seus recipientes em sistemas aquáticos, além dos efluentes industriais gerados em sua produção. Os peixes são particularmente suscetíveis a químicos venenosos, uma vez que são expostos a esses produtos em solução, na água em que vivem, ou em suspensão adsorvida nos sedimentos, à medida que a água passa pelas guelras (EDWARDS, 1973).

Marchesan et. al. (2010) avaliaram as concentrações de diversos pesticidas presentes nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, no Rio Grande do Sul, nas safras de 2003/04 a 2007/08. Em 2005/06, no rio Vacacaí, observou-se a presença de pelo menos um pesticida em 94% das amostras, sendo fipronil, carbofurano e imazethapyr os pesticidas que apresentaram maior porcentagem de detecção nas amostras. No mesmo período, no rio Vacacaí-Mirim o fipronil destacou-se pois, além de ser o mais frequente, apresentou maiores concentrações nas amostras. Na safra 2006/07 o fipronil destacou-se novamente, desta vez por ser o único pesticida detectado nas amostras. As concentrações do fipronil variaram de 0,05 a 26,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas safras de 2005/06 a 2007/08.

Orlando et. al. (2009) avaliaram a ocorrência de fungicidas e pesticidas em águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos em Idaho, Maine e Wisconsin, nos Estados Unidos. No estudo, verificou-se a presença de fipronil em 8% das amostras de água subterrâneas, em concentrações da ordem de 2,2 ng L^{-1} . Verificou-se também a presença do fipronil-sulfeto em 5% das amostras de sedimentos, com concentração de 1,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Demcheck e Skrobialowski (2003) verificaram a presença do fipronil e de três dos seus produtos de degradação: fipronil-desulfinil, fipronil-sulfeto e fipronil-sulfona, na bacia do Rio Mermentau, em Louisiana, nos Estados Unidos. As concentrações de fipronil na água variam entre 0,829 e 5,26 $\mu\text{g L}^{-1}$. O produto de

degradação predominante no sedimento foi o fipronil-sulfeto, com concentrações variando entre 0,636 e 24,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O fipronil-desulfinil apresentou concentrações variando entre 0,55 e 7,01 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e o fipronil-sulfona variou entre concentrações não detectáveis e 10,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

3.5 Aspectos de legislação referentes ao tratamento de água para consumo humano

No Brasil, o saneamento básico é um direito assegurado pela Constituição e definido pela Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, como o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e drenagem e manejo das águas pluviais urbanas. Para cumprirem adequadamente sua função, os sistemas de abastecimento de água (SAA) devem ser projetados de forma a atender, continuamente, às demandas dos usuários em termos de quantidade e qualidade de água (OLIVEIRA, 2014). Dentre os elementos do SAA, destacam-se as ETAs, cuja função primordial é a adequação das características da água bruta aos padrões de potabilidade (ABNT, 1992).

A Portaria MS nº 2914/2011 considera que a água tratada deve ser analisada quanto aos padrões microbiológico, organoléptico e químico. O padrão microbiológico de potabilidade é composto pelo padrão bacteriológico (*Escherichia coli* e coliformes totais), padrão de turbidez da água pós-filtração ou pré-desinfecção e de dispositivos que tratam do controle de desinfecção. O padrão organoléptico de potabilidade é composto por 21 parâmetros, como cor aparente, gosto e odor, sódio, sólidos dissolvidos totais, turbidez, entre outros. O padrão químico corresponde às substâncias químicas inorgânicas, orgânicas, agrotóxicos e cianotoxinas.

Mais nitidamente desde a Portaria MS nº 1469/2000, que vigorou até março de 2004, o padrão de potabilidade da norma brasileira de qualidade da água para consumo humano encontra-se assente nos princípios da Avaliação de Risco, mais especificamente da Avaliação Quantitativa de Risco (AQR), que

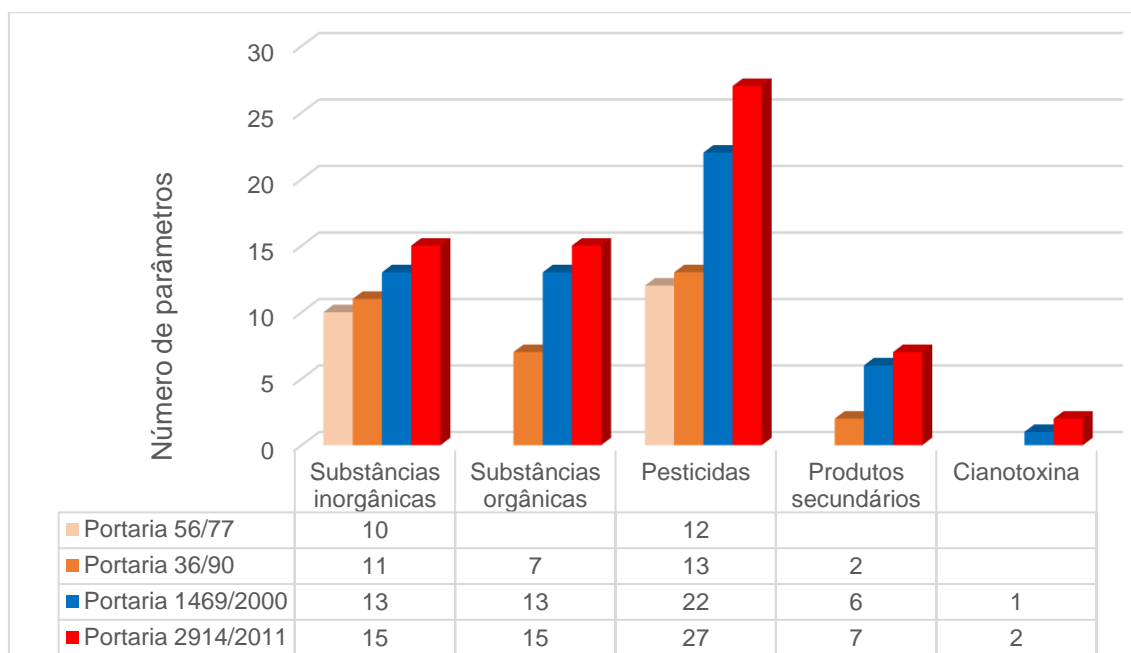
consiste na estimativa numérica de efeitos adversos à saúde devido à exposição de indivíduos e populações a perigos. A Avaliação Quantitativa de Risco Químico (AQRQ) é a metodologia empregada no desenvolvimento do padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde e da determinação dos respectivos valores máximos permitidos (VMP) (ABES, 2018).

Segundo ABES (2018), a decisão por inclusão (ou não), ou de exclusão, de substâncias no padrão de potabilidade tem tido por base os seguintes princípios gerais:

- Potencial tóxico das substâncias químicas que podem estar presentes na água (naturalmente ou por contaminação);
- Intensidade de uso de substâncias químicas no país – uso industrial, agrícola e no tratamento da água;
- Dados sobre ocorrência e potencial de ocorrência de substâncias químicas em mananciais de abastecimento e em águas tratadas no país;
- Avaliação crítica-comparativa de padrões de potabilidade em diversos países ou organizações internacionais;
- Possibilidades analíticas de determinação das substâncias em amostras de água.

A Figura 5 representa a evolução do quantitativo de parâmetros químicos desde a Portaria nº 56/77. Os dados evidenciam um aumento significativo na quantidade de parâmetros, em especial para os pesticidas (nomeados agrotóxicos no texto da Portaria 2914/2011). Os 27 pesticidas da Portaria 2914/2011 estão listados na Tabela 1, com seus respectivos VMP. O VMP para cada substância é, geralmente, estabelecido a partir de evidências toxicológicas ou epidemiológicas, que permitam estimar um Nível de Efeito Adverso Não Observado (*No Observable Adverse Effect Level* – NOAEL). As provas de toxicidade são usualmente obtidas em experimentos com animais e, a partir desses estudos, definem-se níveis de exposição segura para os seres humanos, considerando-se variações inter e intraespécie. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

Figura 5. Evolução de parâmetros químicos nos sucessivos padrões de potabilidade nacionais



Fonte: Própria autora.

Tabela 1. Pesticidas listados Portaria 2914/2011

Parâmetro	VMP ($\mu\text{g/L}$)	Parâmetro	VMP ($\mu\text{g/L}$)
2,4 D + 2,4,5 T	30	Lindano (gama HCH)	2
Alaclor	20	Mancozebe	180
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	10	Metamidofós	12
Aldrin + Dieldrin	0,03	Metolacoloro	10
Atrazina	2	Molinto	6
Carbendazim + benomil	120	Parationa Metílica	9
Carbofurano	7	Pendimentalina	20
Clordano	0,2	Permetrina	20
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30	Profenofós	60
DDT + DDD + DDE	1	Simazina	2
Diuron	90	Tebuconazol	180
Endossulfan (α , β e sais)	20	Terbufós	1,2
Endrin	0,6	Trifluralina	20
Glifosato + AMPA	500		

Fonte: Própria autora.

Verifica-se que dos 30 ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2018 (Figura 1), apenas 9 estão regulamentados na Portaria 2914/2011 (Tabela 1). À medida que são obtidos dados mais consistentes sobre os contaminantes orgânicos presentes em microquantidades nos mananciais para abastecimento e também na água potável, estes são considerados nas diretrizes da OMS e nas normas sobre qualidade água de muitos países (MIERZWA e AQUINO, 2009). Assim, embora o fipronil não esteja no rol de agrotóxicos da Portaria 2914/2011, há grandes chances de que ele seja inserido na legislação, tanto pela intensidade em que é utilizado quanto pelo seu potencial toxicológico.

3.6 Técnicas de tratamento de água de abastecimento

3.6.1 Ciclo completo

As águas superficiais, geralmente, contêm sólidos em suspensão e coloidais, oriundos da erosão do solo, decaimento da vegetação, microrganismos e compostos produtores de cor. Materiais mais graúdos, como a areia e o silte, podem ser eliminados a um grau considerável pela (pré) sedimentação (usualmente nos desarenadores associados à estrutura de captação), mas as partículas mais finas devem ser quimicamente coaguladas para produzirem flocos, os quais serão removidos na decantação e filtração subsequentes (SANTOS FILHO, 2002). O processo de potabilização é finalizado com a desinfecção, responsável por inativar microrganismos patogênicos porventura presentes nas águas e prevenir o crescimento microbiológico nas redes de distribuição (LIBÂNIO, 2010).

A coagulação química é um dos primeiros passos no processo de tratamento da água do manancial, na entrada de água bruta de uma ETA. O processo consiste na desestabilização de partículas pela ação de um coagulante, como sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, cloreto de polialumínio, cloreto férrico, dentre outros, em um curto tempo de contato com a água bruta. A adição do coagulante à água se dá em uma unidade de mistura

rápida e, em ETAs, essa unidade de mistura rápida normalmente é a calha Parshall (PEREIRA, 2018).

A desestabilização das partículas é obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado. Constitui-se por quatro mecanismos que podem ocorrer concomitantemente: compressão da camada dupla, adsorção-desestabilização, varredura e formação de pontes químicas. A ocorrência destes mecanismos dependerá, principalmente, do tipo de coagulante, do pH e alcalinidade da água bruta, da natureza e distribuição dos tamanhos das partículas causadoras de cor e turbidez e da uniformidade de aplicação dos produtos químicos (LIBÂNIO, 2010).

Após a coagulação, a água percorre uma série de reatores, cada um deles dotado de um gradiente médio de velocidade, fazendo com que as partículas previamente desestabilizadas unam-se formando “flocos”; esta operação é denominada “floculação” (PEREIRA, 2018; PAVANELLI, 2011).

A fim de se determinar a melhor dosagem de produtos químicos e o pH ótimo que produzirão melhor qualidade do efluente clarificado, testes controlados são feitos sob diferentes condições. Em escala de bancada, o *Jar Test* ou Teste do Jarro é ainda o ensaio mais largamente utilizado no controle da coagulação/floculação. Este ensaio deve reproduzir, da melhor maneira possível, as condições de projeto da coagulação/floculação, no que diz respeito ao tempo de mistura e ao gradiente de velocidade de agitação. O equipamento do *Jar Test* é normalmente composto por seis jarros de acrílico de 2 L e um motor que promove a agitação em cada um dos jarros por meio de hastes. Por realizar até seis testes ao mesmo tempo, o *Jar Test* que possibilita uma comparação imediata e avaliação da melhor dosagem de coagulante e floculante a ser usada no processo, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação e a qualidade do líquido clarificado (RODRIGUES, 2004; PEREIRA, 2018).

A água clarificada, produzida nos decantadores ou flotadores é filtrada em unidades com escoamento descendente ou ascendente, contendo materiais granulares com granulometria apropriada. No Brasil, utilizam-se quase que

exclusivamente meios filtrantes constituídos por apenas areia, nos denominados filtros de areia ou de camada simples, ou areia e antracito nos filtros de camada dupla. A lavagem do meio filtrante é geralmente realizada com água ou com ar e água. (VOLTAN, 2014; LIBÂNIO, 2010).

A desinfecção, que finaliza o processo de potabilização, pode ser realizada basicamente por dois grupos principais de desinfetantes: agentes químicos e físicos. Os primeiros constituem elementos ou compostos com potencial de oxidação, incluindo o cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ácido acético, bromo, iodo, permanganato de potássio, cloreto de bromo e ozônio. Os agentes físicos, por sua vez, apresentam ação referenciada à energia de radiação, destacando-se: radiação UV, radiação gama, radiação solar e, em nível domiciliar, a fervura (LIBÂNIO, 2010).

As estações de tratamento de água convencionais não removem alguns compostos, tais como pesticidas e hormônios. O uso do ozônio e cloro vem sendo reportado para tal finalidade, pois atuam como oxidantes capazes de oxidar compostos orgânicos, além de serem poderosos desinfetantes (PEREIRA, 2011). A reação que ocorre entre o cloro livre e os compostos orgânicos, entretanto, é responsável pela formação de subprodutos orgânicos halogenados altamente tóxicos (USEPA, 1999). Além disso, as reações de oxidações incompletas ou reações de halogenação podem formar compostos secundários e metabólitos mais tóxicos do que o próprio pesticida, dessa forma abrindo possibilidades para utilização de novas alternativas para o tratamento desses compostos como a técnica de adsorção.

3.6.2 Aspectos relacionados à adsorção e ao emprego do carvão ativado para o tratamento de água

Os processos de adsorção utilizados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser representados, de modo simplificado, pela reação $A + B \leftrightarrow AB$, em que A representa a substância adsorvida (adsorvato) e B, o adsorvente (DI BERNARDO, 2003).

As moléculas adsorvidas por uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido (CAPONI, 2017). Se a atração entre a superfície sólida e as moléculas é de natureza física, a adsorção é classificada como adsorção física ou fisiossorção. Geralmente, na adsorção física, as forças atrativas entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente são forças de van der Waals e, por serem de natureza fraca, resultam em uma adsorção reversível (GUPTA E SUHAS, 2009). Por outro lado, se as forças de atração são devido à ligação química, isto é, pelo rearranjo ou compartilhamento de elétrons, esta ligação provoca a formação de uma monocamada sobre a superfície do sólido adsorvente, num processo conhecido como quimissorção. Devido à alteração da natureza química do adsorvato, a quimissorção é um processo praticamente irreversível (HOMEM, 2001).

No tratamento de águas, a adsorção com carvão ativado é a tecnologia mais utilizada. Dentre as duas modalidades de carvão ativado, carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG). Nas ETAs brasileiras o CAP é o mais utilizado, pois sua instalação é rápida e os equipamentos requeridos são facilmente ajustáveis aos equipamentos das estações de tratamento convencionais. No caso da filtração direta, a adsorção em carvão ativado é utilizada principalmente para remover compostos indesejados que podem ser de origem natural, como as substâncias húmicas responsáveis pela cor verdadeira, ou provenientes de atividades humanas, como os pesticidas utilizados na agricultura e que contaminam as águas superficiais (DI BERNARDO, 2003; BRASIL, 2004).

O local de aplicação da suspensão de CAP deve ser definido levando-se em consideração (1) o fornecimento de uma boa mistura ou um bom contato com toda a água que está sendo tratada, (2) tempo suficiente de contato para a adsorção dos contaminantes, em geral de 10 a 120 minutos, (3) o grau de interferência nos demais produtos químicos aplicados na ETA e (4) nenhuma degradação da qualidade da água tratada (NAJM et al., 1991; DI BERNARDO, 2003). A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens da aplicação do CAP em diferentes pontos de uma estação de tratamento de água convencional.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de diferentes pontos de adição de CAP

Ponto de aplicação	Vantagens	Desvantagens
Entrada	Longo tempo de contato e boa mistura.	Algumas substâncias que provavelmente seriam removidas por coagulação podem ser adsorvidas, aumentando o dispêndio de carvão.
Mistura rápida	Boa mistura durante a mistura rápida e a floculação, com tempo de contato razoável.	Possível redução na taxa de adsorção devido à interferência dos coagulantes, o tempo de contato pode ser muito curto para que o equilíbrio seja atingido para alguns contaminantes, pode ocorrer competição de moléculas que, de outra forma, seriam removidas pela coagulação.
Entrada do filtro	Uso eficiente do CAP	Possível transpasse do adsorvato face ao menor tempo de contato disponível.
Tanque a montante da mistura rápida	Excelente mistura para o tempo de contato de projeto, sem interferência de coagulantes, possível tempo de contato adicional durante floculação e sedimentação.	Pode ser necessário instalação um novo tanque e misturador; pode ocorrer alguma competição de moléculas que, de outra forma, seriam removidas pela coagulação.

Fonte: NAJM et al. (1991); BRASIL (2004).

3.7 Adsorventes de baixo custo

A principal desvantagem da adsorção é o alto custo dos adsorventes, pois os carvões ativados não são materiais de baixo custo e, portanto, apesar de sua boa eficiência e aplicabilidade na adsorção de uma ampla variedade de materiais, seu uso, às vezes, pode ser restrito devido a considerações econômicas. Além disso, a regeneração é cara e envolve perda de adsorvente e eficiência (GUPTA e SUHAS, 2009).

Materiais naturais ou resíduos/subprodutos de indústrias ou materiais sintéticos, que custam menos e podem ser usados com algum tratamento menor ou até mesmo sem nenhum tratamento, são denominados de adsorventes de baixo custo. Esses adsorventes podem ser classificados de duas maneiras: (i) com base em sua disponibilidade, ou seja, (a) materiais naturais, como madeira, turfa, carvão, linhito, etc., (b) resíduos ou subprodutos industriais/agrícolas/domésticos como escória, lodo, cinza volante, bagaço de mosca, lama vermelha, etc. e (c) produtos sintetizados; ou (ii) dependendo de sua natureza, isto é, (a) Inorgânica e (b) Orgânica (GUPTA et al., 2009).

De acordo com Gonçalves Júnior (2009), sementes de moringa oleífera, crambe, pinhão manso, cascas de mandioca, castanha do Brasil, castanha de caju e de pinus possuem boa capacidade adsorviva e são uma opção sustentável e eficiente na remoção de metais-traço tóxicos (Cd, Pb e Cr) e pesticidas organoclorados e organofosforados, mesmos sem terem sofrido nenhum tratamento químico prévio.

Mendes e Freitas (2014) avaliaram a capacidade de adsorção de cinco materiais naturais – taboa, bucha vegetal, paina, fibra de coco e algodoeiro-de-seda – para remoção dos pesticidas trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em meio aquoso. Segundo o estudo, todos os materiais possuem grande potencial para serem utilizados como adsorventes alternativos de baixo custo, principalmente a taboa, que apresentou índices de remoção entre 86% e 98%.

Outros materiais como a cinza de casca de arroz e a cinza de caldeira industrial (ESTRELA et al., 2016), a biomassa de cascas de abacaxi (RODRIGUES, 2019) e a palha de milho (NASCIMENTO et al., 2017) também demonstraram boa eficiência na remediação de águas contaminadas com pesticidas.

3.8 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

O esgotamento das jazidas petrolíferas e o elevado preço da extração do petróleo fizeram da cana-de-açúcar uma alternativa para o setor de biocombustíveis. Esse aumento da demanda mundial por etanol oriundo de fontes renováveis, aliado às grandes áreas cultiváveis e condições climáticas favoráveis à cana-de-açúcar, tornaram o Brasil o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (CONAB, 2017).

A cana-de-açúcar é constituída basicamente de caule e palha. O caule é moído para obtenção do suco da cana, posteriormente usado para o açúcar (sacarose) ou álcool (etanol). Na safra 2019/2020 foram moídas 642.677 toneladas de cana-de-açúcar. Desse total, 343.750 toneladas apenas no estado de São Paulo, que é, há mais de 30 anos, o maior produtor do país. A fração residual da moagem é denominada bagaço, sendo que uma tonelada de cana produz, em média, 280 kg de bagaço, com um teor de umidade de cerca de 50%. Esse bagaço normalmente é queimado em indústrias para geração de energia, tornando a bioeletricidade gerada a partir da cana-de-açúcar a 4ª fonte mais importante da matriz energética brasileira (UNICA, 2020; MACEDO, LEAL e SILVA, 2004; CANILHA et.al. 2012).

As cinzas do bagaço da cana são, portanto, subprodutos gerados na indústria sucroalcooleira que têm grande potencial como material adsorvente no tratamento de efluentes devido aos seus principais compostos químicos, alumina, sílica, óxido férrico, óxido de cálcio, óxido de magnésio e carbono, e suas propriedades físicas, como porosidade, distribuição das partículas, área superficial específica e natureza alcalina (AHMARUZZAMAN, 2010). Sendo assim, diversas pesquisas utilizando a CBC como material adsorvente podem ser encontradas na literatura como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Pesquisas relacionadas à utilização da CBC como material

adsorvente

Adsorvente	Contaminante	Referência
Cinza do bagaço de cana-de- açúcar	Cobre (Cu^{2+})	Ferreira et al., 2015
	Cromo (Cr^{3+})	Ferreira et al., 2015
	Níquel (Ni^{2+})	Silva et al., 2012
	Zinco (Zn^{2+})	Taha, 2006
	Cádmio (Cd^{2+})	Shah et al., 2013
	Chumbo (Pb^{2+})	Shah et al., 2013
	Ácido acetilsalicílico	Silva, 2017
	Azul de metileno	Cacuro, 2016
	Verde Malaquita	Mall et al., 2005
	Diclofenaco	Salomão et al., 2019
Clorpirifós	Jacob et al., 2020	

Fonte: Própria autora.

Apesar de ter sido encontrada uma quantidade significativa de trabalhos utilizando CBC como adsorvente, muitos deles possuem como foco a remoção de contaminantes inorgânicos, tais como cátions metálicos. Ainda são poucos os estudos que avaliam a possibilidade deste material como adsorvente para remoção de pesticidas em águas naturais, em específico o fipronil, o que torna o presente trabalho ainda mais relevante do ponto de vista científico.

3.9 Isotermas de adsorção

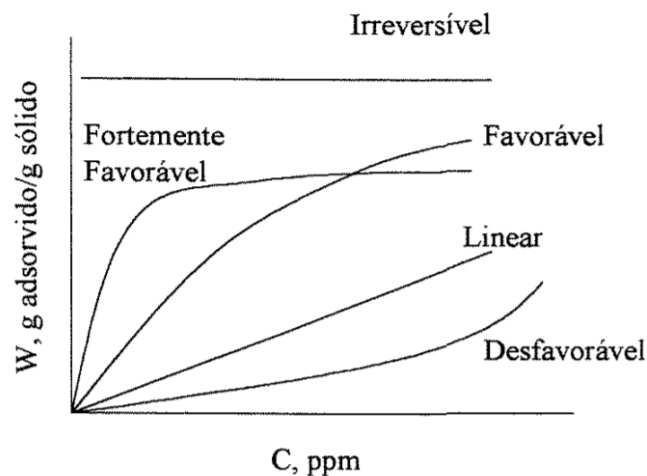
Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular, o que geralmente é calculado a partir de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção são relações de equilíbrio a temperatura constante entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio (C_e)

(GUPTA e SUHAS, 2009). O valor de q_e é calculado de acordo com a Equação 1 (TONUCCI, 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad \text{Equação 1}$$

Sendo C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), C a concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}), V o volume da batelada (L) e m a massa do material adsorvente (g).

A interpretação da curva da isoterma possibilita compreender o processo de adsorção, como ilustrado na Figura 6. A isoterma linear implica em uma proporcionalidade entre a capacidade de adsorção e a concentração do adsorvato no fluido e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é considerada favorável, pois mesmo em baixas concentrações de adsorvato em solução, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta. Para a isoterma côncava para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de elevada concentração de adsorvato. A isoterma irreversível apresenta um comportamento constante independente da concentração, ou seja, para valores baixos de concentração é possível obter uma excelente capacidade de remoção (McCabe et al., 1993).

Figura 6. Isotermas de adsorção

Fonte: McCabe et al. (1993).

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos para ajuste e interpretação dos dados de equilíbrio da adsorção, sendo os mais comuns os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) e Tempkin, que representam as reações de quimissorção enquanto os modelos de Dubinin e Brunauer-Emmet-Teller (BET) representam as reações nas quais a adsorção é predominantemente de natureza física (BANSAL e GOYAL, 2005).

3.9.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi o primeiro a ser desenvolvido para ajuste do equilíbrio da reação de adsorção e nele é contemplada a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e se aderem em sítios ativos definidos e fixamente localizados na superfície do adsorvente. Cada um destes sítios pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (LANGMUIR, 1916; COONEY, 1998).

As equações 2 e 3 apresentam, respectivamente, a equação do modelo de Langmuir e sua forma linearizada, sendo q_e a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida

($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_m a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode adsorver ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e ' b ' a constante relativa à energia livre de adsorção (HAMDAQUI *et al.*, 2008). A constante ' b ' está relacionada à constante de equilíbrio de Langmuir, K_L , dada pela Equação 4 (TONUCCI, 2014).

Para avaliar a natureza favorável da adsorção calcula-se o fator de separação adimensional, R_L , (Equação 5). A isoterma é desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$ e irreversível quando $R_L = 0$ (MALKOC e NUHOGLU, 2007).

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 3}$$

$$K_L = q_m b \quad \text{Equação 4}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_m} \quad \text{Equação 5}$$

3.9.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma descrição empírica da relação entre a adsorção de um adsorvato e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Considera-se a existência de uma estrutura em multicamadas que não prevê a saturação da superfície (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006; TAVARES, 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e sua expressão é uma equação exponencial que assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução leva ao aumento da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (HAMDAOUI *et al.*, 2007).

O modelo é dado pela Equação 6 e sua linearização pela Equação 7, sendo q_e quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e a concentração de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_f a constante que indica a capacidade relativa de adsorção

do adsorvente e n a constante que indica a intensidade de adsorção (TONUCCI, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 7}$$

3.9.3 Isoterma de Tempkin

A isoterma de Tempkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas/íons contidas na camada adsorvida diminui linearmente com a cobertura devido à interação adsorvente – adsorvato; e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (MANE et al., 2007).

As equações 8 e 9 apresentam a equação de Tempkin e sua linearização, respectivamente, sendo que a constante q_m se relaciona ao calor de adsorção. Se q_m aumenta com o aumento da temperatura o processo é considerado endotérmico, sendo a constante K_T correspondente à energia máxima de ligação (TONUCCI, 2014).

$$q_e = q_m \ln(K_T C_e) \quad \text{Equação 8}$$

$$q_e = q_m \ln K_T + q_m \ln C_e \quad \text{Equação 9}$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes, solventes, equipamentos e vidrarias

- Padrão analítico de fipronil 97,0% (Chem-Impex International, Inc.);
- Reagentes (grau HPLC): metanol (J. T. Backer®) e acetonitrila (J. T. Backer®);
- Micropipetas de volumes variados (1000 µL, 200,0 µL e 100,0 µL);
- Frascos de vidro âmbar de 20 mL com tampa e batoque em teflon.
- Vials, inserts, tampa e septo de politetrafluoretileno (PTFE)/silicone para injetor;
- Béqueres, erlenmeyers e balões volumétricos;
- Papeis de filtro quantitativos (0,22 µm e 0,45 µm) Merck-Millipore®;
- Balança
- Mesa agitadora
- Seringas de 5 mL;
- Turbidímetro Policontrol AP 2000;
- Medidor Multiparâmetro AK88 (Akso®);
- Coluna cromatográficas Kinetex C18 (50 × 3,0 mm; 2,6 µm – Phenomenex);
- Cromatógrafo a líquido acoplado ao espectrômetro de massas modelo LCMS-8040 Shimadzu;
- Cinzas volantes de bagaço de cana-de-açúcar.

4.2 Caracterização da CBC

As cinzas resultantes da queima do bagaço de cana foram cedidas pela Associação das Indústrias Sucroenergéticas de Minas Gerais (SIAMIG) e pertencem a uma Usina alocada no triângulo mineiro. Foram previamente caracterizadas por Adarme (2018), quanto a quantidade de carbono, teores de metais, teores de óxidos e massa específica.

Para a quantificação do carbono orgânico total (COT) das cinzas foi usado o módulo SSM-5000^a acoplado ao instrumento TOC-L CSH/CSN da SHIMADZU. A determinação foi feita por método indireto, isto é, o carbono total (CT) foi medido a partir da conversão (oxidação catalítica a 900 °C) de todo o carbono presente na amostra a CO₂. O carbono inorgânico (CI) foi medido após purga do gás CO₂ por tratamento ácido sendo o valor de COT obtido pela diferença entre o CT e o CI (ADARME, 2018).

Para analisar os teores de metais e metaloides solúveis, tais como Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V e Zn, foi utilizada a metodologia EPA 3050B. Inicialmente, uma amostra de 1,5 g de cinzas com umidade de 8,3% foi submetida a digestão parcial ácida para posterior análise por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (ADARME, 2018).

A determinação dos teores de óxidos presentes, tais como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, MgO, CaO, Na₂, K₂O, P₂O₅ se deu por análise em espectrômetro de fluorescência de raios X. Foram usadas 2,5 g de amostra de cinzas (amostras sólidas não digeridas) e 1 g de aglutinante para a construção da pastilha prensada que foi analisada no espectrômetro, marca Philips Panalytical modelo MagiX com amostrador automático PW2540 equipado com tubo de Ródio a 2,4 kW. A porcentagem de perda por calcinação foi calculada gravimetricamente depois de submeter a amostra a uma temperatura de 1050 °C por 1 h (ADARME, 2018).

Por fim, para determinação da massa específica, os procedimentos foram realizados segundo a norma ABNT NBR 6458:2016, Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica. A densidade da amostra foi determinada gravimetricamente em triplicata. Para isto, pesou-se 125 g de amostra, que foi colocada imediatamente em um picnômetro calibrado de 500 mL, sendo posteriormente submetida a pressão vácuo (88 kPa) por 60 min (ADARME, 2018).

4.1.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para efetuar as análises das propriedades morfológicas da superfície da CBC, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise foi realizada em um microscópio eletrônico TESCAN VEJA 3 acoplado a um sistema de microanálises Oxford, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, Microanálises e Caracterização de Materiais, NanoLab, Universidade Federal de Ouro Preto. Esta análise permite informações diretas sobre a morfologia (formato das partículas e textura do material).




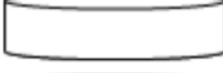

4.1.2 Ensaio de granulometria

O processo de peneiramento foi realizado em uma Peneira Vibratória de teste laboratorial e peneiras da série TYLER/MESH. Na pesagem do material, foi empregada balança digital SHIMADZU AUX220, com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de pesagem de 220 g.

O tempo de peneiramento foi de 5 minutos para todos os ensaios realizados. A frequência de vibração empregada foi correspondente à posição 5 do potenciômetro da máquina vibratória. Foi empregado um conjunto de peneiras composto por 5 peneiras, sendo a inferior sem abertura da malha (fundo avulso de peneira). Após cada peneiramento, o material retido em cada peneira foi pesado e os valores, registrados.

O ensaio foi realizado em triplicata, sendo as Amostras 1, 2 e 3 com massas iniciais iguais a 15,0040, 15,0131 e 15,0072 g, respectivamente. A Figura 7 apresenta a disposição das peneiras utilizadas no ensaio.

Figura 7. Disposição das peneiras utilizadas no ensaio

Numeração		Abertura ISO (MESH)
Peneira 1		0,300 mm (48)
Peneira 2		0,150 mm (100)
Peneira 3		0,075mm (200)
Peneira 4		0,038 mm (400)
		Fundo

Fonte: Própria autora.

O ensaio de peneiramento teve por finalidade identificar o diâmetro mais representativo do material. Assim, a peneira que reteve mais material indicou a granulometria mais presente, sendo, posteriormente, adotada como granulometria padrão nos ensaios de adsorção.

4.1.3 Determinação do Ponto Isoelétrico

A determinação do Ponto Isoelétrico (pH_{PCZ}), cujo principal objetivo é a determinação do pH no qual a carga total superficial é zero, foi feita utilizando a metodologia descrita por Valdés *et. al.* (2002), no Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental (LQTA) da UFOP. Foram preparados três sistemas de água destilada A, B e C para os valores de pH 3,6 e 11, respectivamente. Para ajuste de pH foram usadas soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio 0,1M. De cada uma destas soluções (A, B e C) foram retiradas 7 alíquotas de 20 mL e a cada uma destas foram adicionadas quantidades diferentes da CBC. As porcentagens em massa de CBC usadas foram: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 7,0 e 10,0%, resultando em sete erlenmeyers para cada pH. Em seguida, os 21 erlenmeyers obtidos foram levados à incubadora shaker para agitação constante a 118 rpm a 35°C para que se alcançasse o pH de equilíbrio. Mediu-se, então, o

pH final de cada Erlenmeyer. Foram obtidos os gráficos de pH versus porcentagem em massa de CBC para determinação gráfica do pH_{PCZ} .

4.3 Estudos de adsorção

4.3.1 Isotermas de adsorção

Todos os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Química Industrial da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro. A água de estudo utilizada foi a de torneira, sendo a água de abastecimento do campus proveniente de poço artesiano. Todos os ensaios de adsorção em bancada foram realizados com água bruta de pH 7,2.

A solução padrão estoque do fipronil foi preparada em metanol à concentração de 1 g/L e armazenada em freezer (-20°C) para evitar degradação. O fipronil, diluído em metanol, foi adicionado à água de estudo, em um balão de 2 litros, permanecendo sob agitação por 10 minutos. Em seguida, foram retiradas 7 alíquotas de 100 mL da solução de água natural com fipronil ($20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e transferidas para 7 erlenmeyers, que receberam 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 mg de adsorvente (CBC), respectivamente. Em outro erlenmeyer, foram vertidos 100 mL da água de estudo, que receberam 2,0 mg de adsorvente, porém sem adição do adsorvato, para representar o 'branco' da análise. Cada condição foi feita em triplicata.

Os erlenmeyers foram, então, mantidos sob agitação (145 rpm) em uma incubadora *shaker*, a 25°C , por uma hora. Após esse tempo, foram retiradas amostras de 10 mL de todos os erlenmeyers referentes aos ensaios. Todas as amostras foram filtradas sob pressão positiva utilizando filtro Millipore com membrana de $0,22 \mu\text{m}$ e transferidas para frascos âmbar com capacidade de 20 mL. Por fim, foram transferidos $150 \mu\text{L}$ para *vials* com *inserts*, acondicionadas em freezer até o momento da análise no HPLC-MS/MS. Após a realização dos ensaios, os dados foram tratados e os modelos de isoterma de Langmuir, Tempkin e Freundlich foram usados para ajuste dos dados experimentais de adsorção.

4.3.2 Tempo de contato

A condição de equilíbrio é importante pois permite que seja feita a determinação experimental da capacidade máxima de adsorção em condições controladas. Para este ensaio, utilizou-se a mesma solução padrão estoque do fipronil, preparada em metanol, com concentração de 1 g/L. Esta solução foi adicionada a água de estudo, sendo permitido, novamente, um tempo de contato de 10 minutos. Em seguida foram retiradas 6 alíquotas de 100mL da solução de água natural com fipronil ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$) e transferidas para 6 erlenmeyers, onde foram colocadas doses iguais de cinza (60 mg/L). O que justificou a utilização desta dosagem de adsorvente foram os resultados do ensaio de adsorção da cinza (isoterma), que demonstraram que a máxima remoção do fipronil ocorre com uma dosagem 60 mg/L de cinza. Os tempos de contato foram: 20, 30, 40, 60, 80 e 120 minutos e cada condição foi feita em triplicata. O 'branco' da análise foi representado por um erlenmeyer com 100 mL da água de estudo, sem adição do adsorvato com a mesma concentração de adsorvente.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação (145 rpm) em uma incubadora *shaker*, a 25 °C e foram retirados conforme tempo de contato pré-determinado. Em seguida, foram retiradas amostras de 10 mL de cada erlenmeyer. Todas as amostras foram filtradas sob pressão positiva utilizando filtro Millipore com membrana de 0,22 μm e transferidas para frascos âmbar com capacidade de 20 mL. Por fim, foram transferidos 150 μL para *vials* com *inserts*, acondicionadas em freezer até o momento da análise no HPLC-MS/MS.

4.3.3 Estudos de adsorção com carvão ativado

Estudos de adsorção foram realizados utilizando o CAP comercial, sob as mesmas condições colocadas para a cinza para uma comparação entre os materiais. O CAP empregado na investigação experimental é de origem vegetal, com fabricação nacional (Synth®).

As ETAs no Brasil utilizam o CAP em concentrações em torno de 20 mg/L (MÜLLER, 2008). Esta última foi, portanto, a dosagem de referência aplicada no

estudo. Foi utilizada a mesma solução padrão estoque de fipronil, preparada em metanol, com concentração de 1 g/L, diluída em água ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Foram preparados 6 erlenmeyers, nas mesmas condições do ensaio com a cinza, respeitando os mesmos tempos de contato: 20, 30, 40, 60, 80 e 120 minutos. Todas as amostras produzidas foram também analisadas por HPLC-MS/MS.

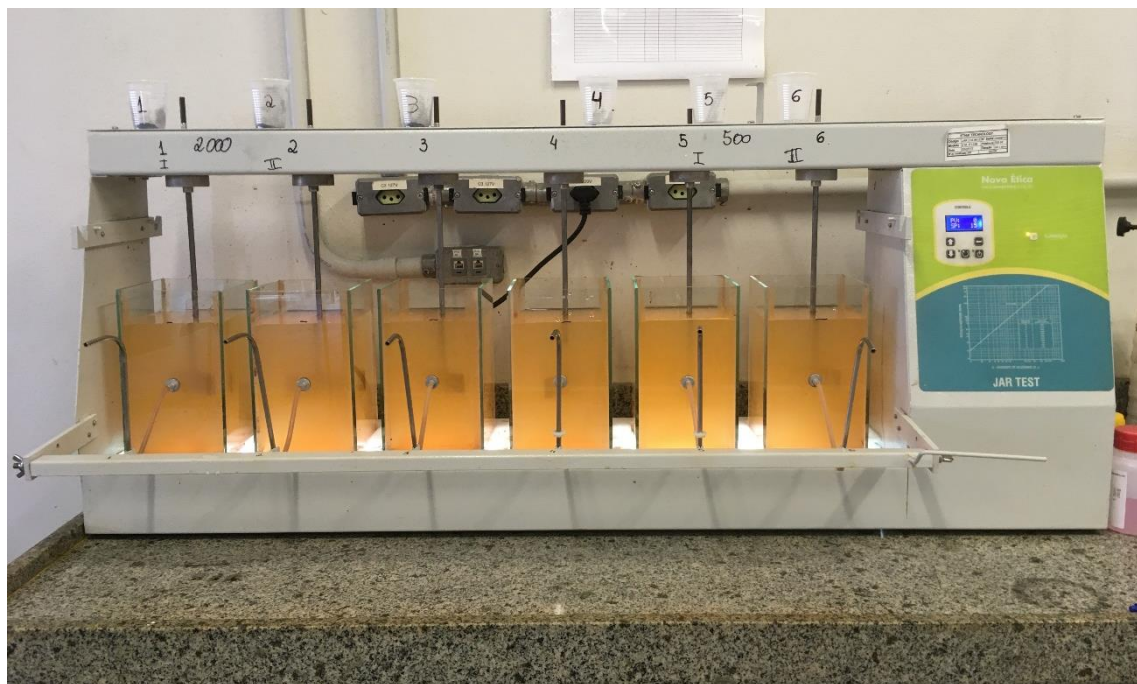
4.3.5 Jar test

Os parâmetros utilizados neste ensaio têm como referência as condições utilizadas na Estação de Tratamento de Água do Rio Manso (ETA RM), localizada no município de Brumadinho, Minas Gerais, e operada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). A ETA RM é uma estação do tipo ciclo completo, constituída por 16 conjuntos de floculadores mecânicos de fluxo axial, 4 decantadores de fluxo horizontal e 10 filtros rápidos descendentes de dupla camada (GUIMARÃES, 2005).

O ensaio de *Jar test* foi dividido em três fases: a Fase 1 corresponde a aplicação da cinza e do carvão ativado segundo as condições da ETA RM; a Fase 2 compara a remoção do fipronil com a utilização da cinza como adsorvente e a remoção sem utilização de nenhum adsorvente; e a Fase 3 compara a remoção do fipronil com a utilização do carvão ativado como adsorvente e a remoção sem utilização de nenhum adsorvente. Nas fases 2 e 3, a remoção sem utilização de nenhum adsorvente simula as condições do tratamento convencional, aplicado em ETAs. Todas as etapas foram realizadas em equipamento de *Jar test* da Nova Ética®, composto por 6 jarros de 2,0 litros cada e um ponto para coleta de amostra, conforme Figura 8. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio, em concentração de 100 mg/L. Para análise da turbidez inicial e remanescente utilizou-se o turbidímetro Policontrol AP 2000 e para análise do pH utilizou-se o Medidor Multiparâmetro AK88 (Akso®).

A água bruta foi produzida com a água comum (de torneira) disponível no laboratório, adicionando-se material argiloso até atingir a turbidez registrada na ETA RM nas épocas de chuva (em torno de 140 uT). O pH também foi ajustado com uma solução de hidróxido de cálcio 10% (m/m), até atingir o valor de 7,3.

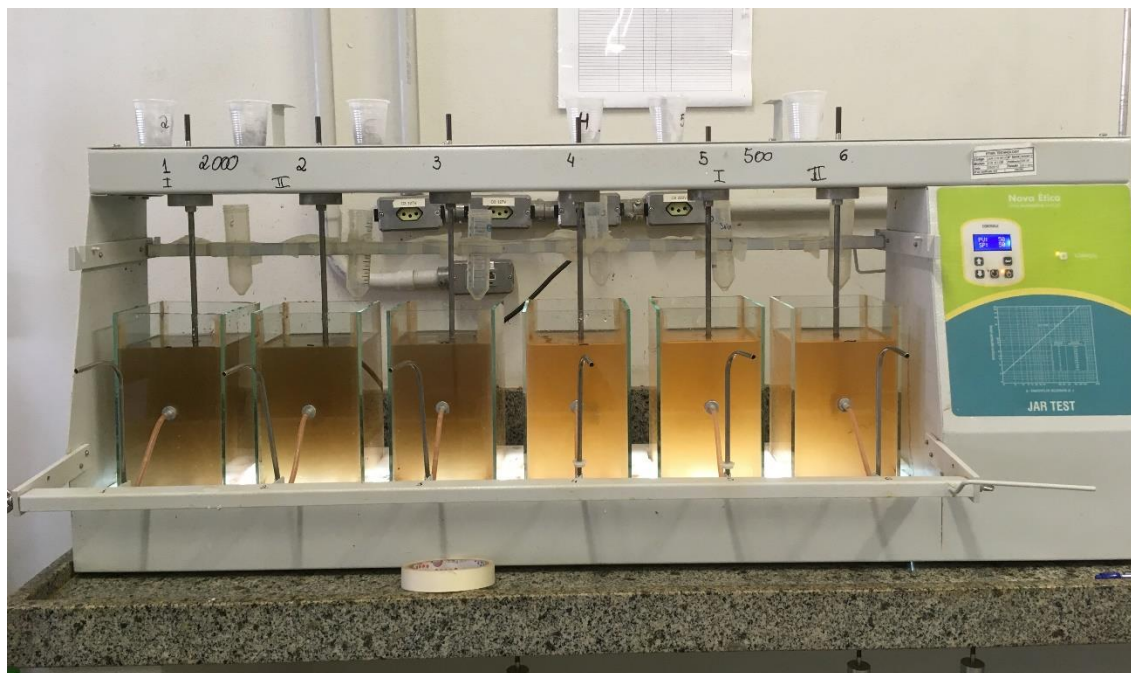
Figura 8. Equipamento de *Jar test*



Fonte: Própria autora.

Com o auxílio de uma proveta de 2,0 L, despejou-se em cada jarro 2,0 L de água bruta. Então, com uma micropipeta foram adicionados 40,0 μL da solução de fipronil, com concentração de 1 g/L, em cada um dos jarros. Ajustou-se o sistema de rotação para 400 rpm, correspondente a um valor de gradiente médio de velocidade (G) de aproximadamente 800 s^{-1} e iniciou-se a agitação. Foram então adicionados os adsorventes: 120 mg de cinza nos jarros 1, 2 e 3 e 40 mg de carvão ativado nos jarros 4, 5 e 6, obtendo-se, assim, a concentração de 60 mg/L para a cinza e 20 mg/L para o carvão (Figura 9). O tempo adotado para a etapa de coagulação (mistura rápida) foi de 5 segundos. Imediatamente após o início da mistura rápida, foram despejados os volumes de coagulante simultaneamente em todos os 6 jarros.

Figura 9. Jarros após adição dos adsorventes



Fonte: Própria autora.

Após 5 segundos de mistura rápida, reduziu-se a rotação do equipamento para corresponder ao gradiente médio de velocidade de floculação selecionado para o ensaio: 35 s^{-1} . O tempo de floculação adotado foi de 10 minutos para todos os jarros. Uma vez atingido o tempo de floculação, as hastes de agitação pararam, dando início ao processo de sedimentação. O tempo de sedimentação adotado foi de 1 minuto e 10 segundos. Em seguida, foram coletadas amostras para análise de turbidez residual. Posteriormente, as amostras foram filtradas sob pressão positiva utilizando filtro Millipore com membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e transferidas para frascos âmbar com capacidade de 20 mL. Por fim, foram transferidos $150 \mu\text{L}$ para *vials* com *inserts*, acondicionadas em freezer até o momento da análise no HPLC-MS/MS.

Uma nova água de estudo é preparada para a Fase 2 e, novamente, com o auxílio de uma proveta de 2,0 L, despejou-se em cada jarro 2,0 L de água bruta. Depois de adicionar o fipronil, na mesma concentração da Fase 1, ajustou-se o sistema de rotação para 400 rpm, correspondente ao valor de gradiente médio de velocidade (G) de aproximadamente 800 s^{-1} e iniciou-se a agitação. A

cinza foi então adicionada nos jarros 1, 2 e 3, com a mesma concentração utilizada na Fase 1 (60 mg/L). Os jarros 4, 5 e 6 não receberam nenhum tipo de adsorvente. O tempo adotado para a etapa de coagulação (mistura rápida) foi de 5 segundos. Imediatamente após o início da agitação, foram despejados os volumes de coagulante simultaneamente em todos os 6 jarros.

Após 5 segundos de mistura rápida, reduziu-se a rotação do equipamento para corresponder ao mesmo gradiente médio de velocidade de floculação utilizado na Fase 1: 35 s^{-1} . Desta vez, o tempo de floculação adotado foi de 40 minutos para todos os jarros. O que justificou a utilização deste tempo de floculação foram os ensaios de tempo de contato de adsorção da cinza, que demonstraram que a máxima remoção do fipronil ocorre com um tempo de contato de 40 minutos. Uma vez atingido o tempo de floculação, as hastes de agitação pararam, dando início ao processo de sedimentação. O tempo de sedimentação adotado foi de 1 minuto e 10 segundos. Em seguida, foram coletadas amostras para análise de turbidez residual. Assim como na Fase 1, as amostras da Fase 2 também foram filtradas para análise no HPLC-MS/MS.

A Fase 3 seguiu os mesmos procedimentos da Fase 2, alterando-se apenas o adsorvente e o tempo de floculação. Os jarros 1, 2 e 3 não receberam nenhum adsorvente e os jarros 4, 5 e 6 receberam 40 mg de carvão ativado cada, atingindo a concentração de 20 mg/L. O tempo de floculação utilizado foi de 20 minutos. O que justificou a utilização deste tempo de floculação foi o ensaio de adsorção realizado com o carvão ativado, que demonstrou que um tempo de contato de 20 minutos para o carvão é o ideal para a remoção do fipronil.

4.4 Condições cromatográficas e de detecção no espectrômetro de massas

A análise do fipronil foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) acoplada a espectrometria de massas sequencial, do tipo triplo quadrupolo usando fonte de ionização por eletronebulização (Figura 10).

Figura 10. Cromatógrafo a líquido acoplado ao espectrômetro de massas modelo LCMS-8040 Shimadzu



Fonte: Própria autora.

a) Otimização das condições do espectrômetro de massas

Para otimizar as condições do espectrômetro de massas, antes mesmo que fossem definidas as condições de cromatografia, foram feitas injeções diretas de soluções de concentração 1,0 mg/L de fipronil. Determinadas as relações m/z do analito e o modo de ionização (positivo ou negativo), fez-se a otimização das condições dos quadrupolos e da célula de colisão para o modo de “Monitoramento de Reações Múltiplas” (multiple reaction monitoring – MRM).

As condições ótimas para a aquisição de dados no modo MRM podem ser determinadas automaticamente por meio do software “LabSolutions LCMS – Shimadzu”. Concluída a otimização foi possível selecionar os três íons-fragmentos mais abundantes, os quais foram usados na quantificação e

confirmação das espécies. Os parâmetros do espectrômetro de massas utilizados para a otimização do método MRM seguem na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros do espectrômetro de massas para a detecção do analito

Parâmetros	Condições utilizadas
Temperatura da linha de dessolvatação	250 °C
Gás de nebulização	N ₂
Fluxo do gás de nebulização	3 L/min
Temperatura do bloco de aquecimento	400 °C
Fluxo do gás de secagem (N ₂)	15 L/min
Voltagem da interface	4,5 kV

b) Condições cromatográficas

A Tabela 5 apresenta as condições empregadas no sistema cromatográfico para determinação do fipronil.

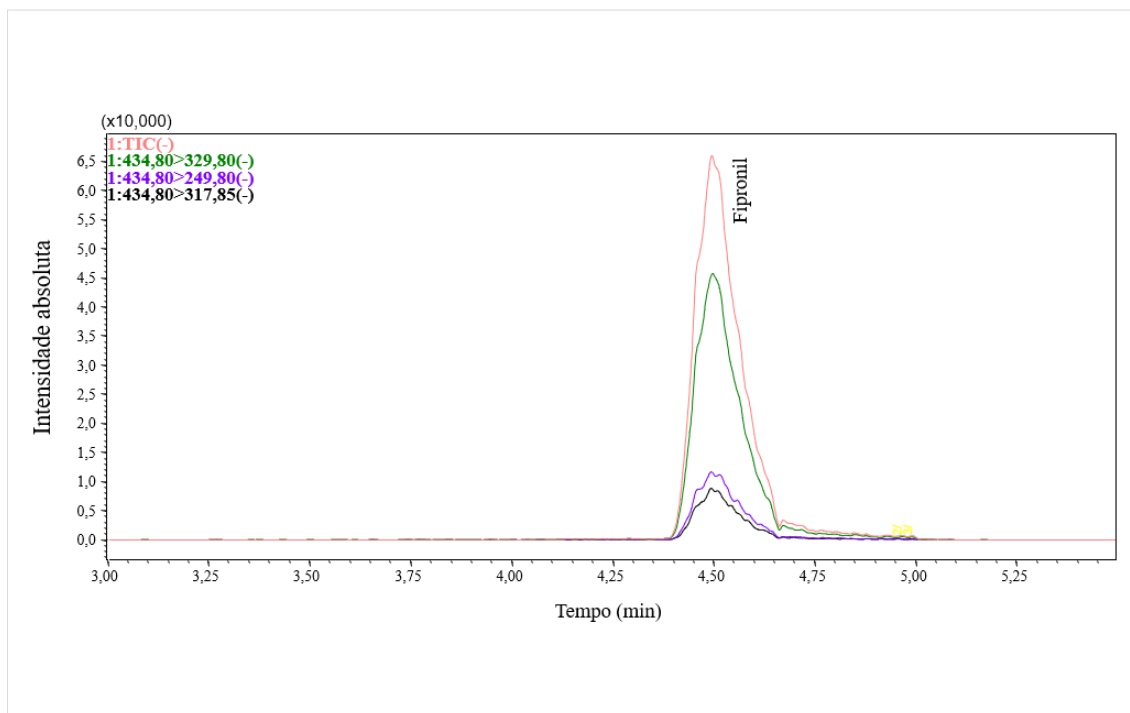
Tabela 5. Condições cromatográficas empregadas para a separação do analito

Parâmetros	Condições utilizadas
Coluna cromatográfica	Kinetex C18 (50 × 3,0 mm; 2,6 µm - Phenomenex)
Fase móvel	Solvente (A): Água ultrapura com 3,5 mM de NH ₄ OH Solvente (B): Acetonitrila com 3,5 mM de NH ₄ OH
Gradiente de eluição	5 a 30% B de 0,0 a 1,0 min; mantém 30% B de 1,0 a 5,0 min; 30 a 60% B de 5,0 a 10,0 min; 60 a 70% B de 10,0 a 12,0 min; mantém 70% B de 12,0 a 15,0 min; 70 a 95% B de 15,0 a 16,0 min; 95 a 5% B de 16,0 a 19,0 min; mantém 5% B de 19,0 a 21,0 min.
Vazão	0,2000 mL/min de 0 a 12,0 min; 0,3000 mL/min de 12,0 min a 15,0 min; 0,4500 mL/min de 15,0 min a 21,0 min.
Temperatura do forno	40 °C
Volume de injeção	10 µL

Para o ajuste das condições cromatográficas, injetou-se 10 µL de uma solução concentrada de fipronil (0,5 ppm) utilizando o seguinte método genérico de gradiente de eluição: 5% até 95% de B em 20 minutos, em seguida, a concentração retornava a 5% de B em 3 minutos, a qual era mantida constante por 2 minutos. Os íons fragmentos, obtidos na otimização do espectrômetro de massas para o modo MRM, foram monitorados durante todo o tempo de análise.

A Figura 11 apresenta o cromatograma do fipronil na concentração de 5 ppb.

Figura 11. Cromatograma do fipronil na concentração de 5 ppb.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da CBC

As cinzas possuem uma composição heterogênea tanto em sua morfologia, com partículas de diferentes formas e tamanhos, quanto em sua composição química, variando em função dos parâmetros do processo de queima como a temperatura e o tempo de contato, assim como do tipo de biomassa incinerada.

Como pode ser visto na Tabela 6, a amostra analisada usando a técnica de difração de raios X com fluorescência apresenta um teor de perda por calcinação (PPC) de aproximadamente 43,7%. Este teor de carbono remanescente (não oxidado a CO ou CO₂ durante a combustão do bagaço de cana-de-açúcar) pode conferir propriedades adsorventes às cinzas sendo sua quantidade dependente da eficiência do processo de combustão e porcentagem de água no bagaço. Além do elevado conteúdo de carbono residual presente na cinza, é possível perceber também a predominância de óxidos de silício, acompanhados por óxidos de alumínio e ferro em sua composição. A presença desses óxidos, em função das suas características químicas podem acumular em sua estrutura hidroxilas superficiais que podem favorecer interações específicas com os adsorvatos, por exemplo, por meio de interações intermoleculares do tipo de hidrogênio, o que de certa forma pode contribuir para performance deste tipo de adsorvente para remoção de compostos orgânicos. No caso da molécula de fipronil, conforme pode ser visto na Figura 2, a interação por ligação de hidrogênio pode ser realizada entre as hidroxilas superficiais e o grupamento amino (NH₂) presente na molécula do pesticida.

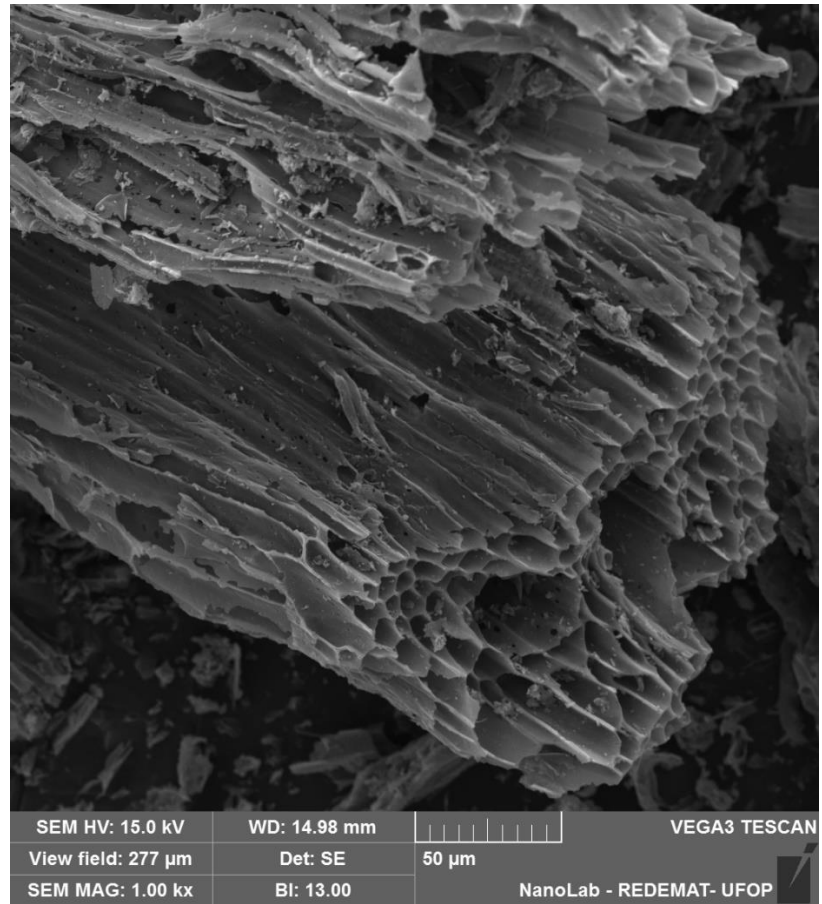
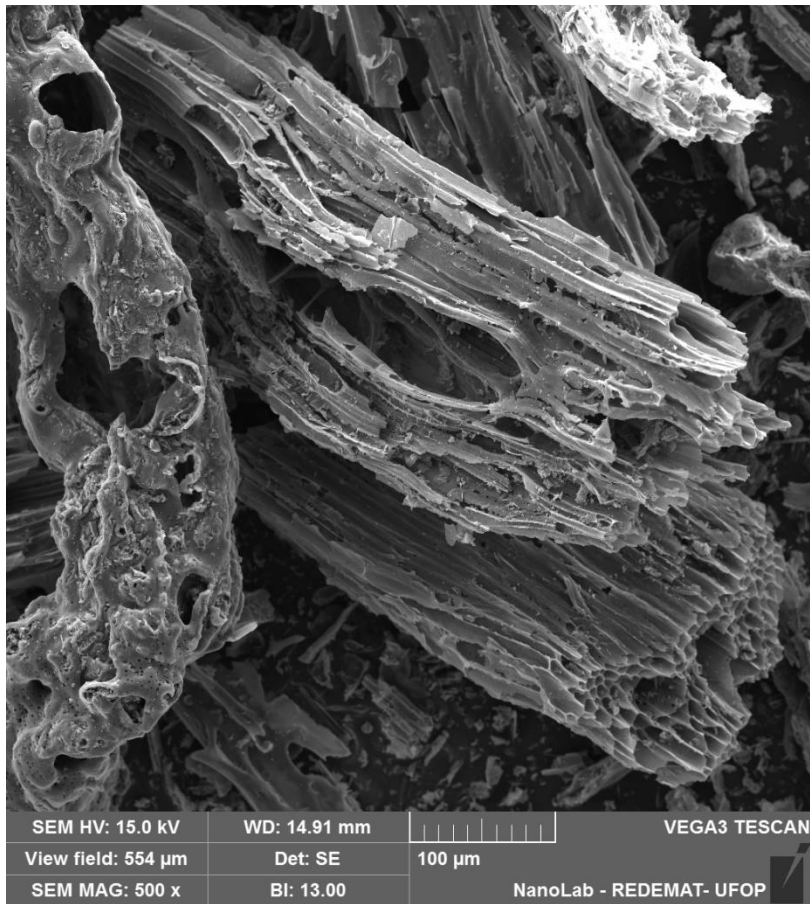
Tabela 6. Compostos presentes nas amostras de cinza

Composto	%
PPC	43,70
SiO ₂	25,04
Al ₂ O ₃	7,84
Fe ₂ O ₃	7,83
K ₂ O	4,54
CaO	3,65
MgO	2,54
P ₂ O ₅	2,37
TiO	1,51
MnO	0,17
Na ₂ O	0,05

5.1.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 12 são mostradas micrografias obtidas por MEV da superfície das cinzas estudadas, por meio da qual é possível notar a presença de poros com formatos cilíndricos e fendas na superfície da cinza.

Figura 12. Imagens de MEV da superfície da CBC

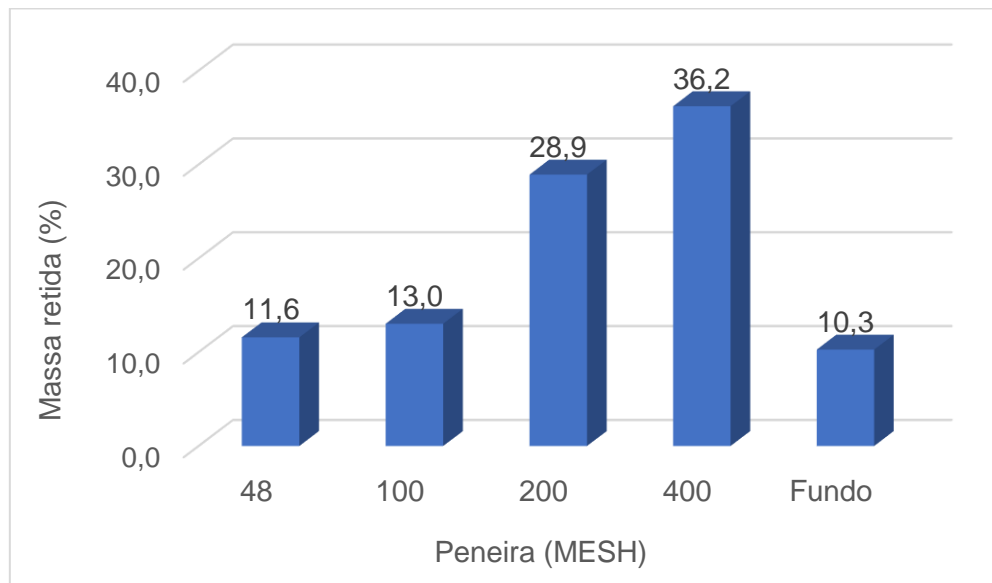


5.1.2 Ensaio de granulometria

Os testes de peneiramento foram conduzidos de forma satisfatória e foram observadas separações das frações para o tempo de processo considerado (5 minutos) e para a frequência de vibração empregada (posição 5 do potenciômetro do equipamento). Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos para as três amostras e a Figura 13 evidencia que a maior quantidade do material apresenta diâmetro de partícula $< 200 \text{ MESH} > 400 \text{ MESH}$. Em função destes resultados, optou-se por utilizar esta faixa granulométrica do material em todos os ensaios de adsorção.

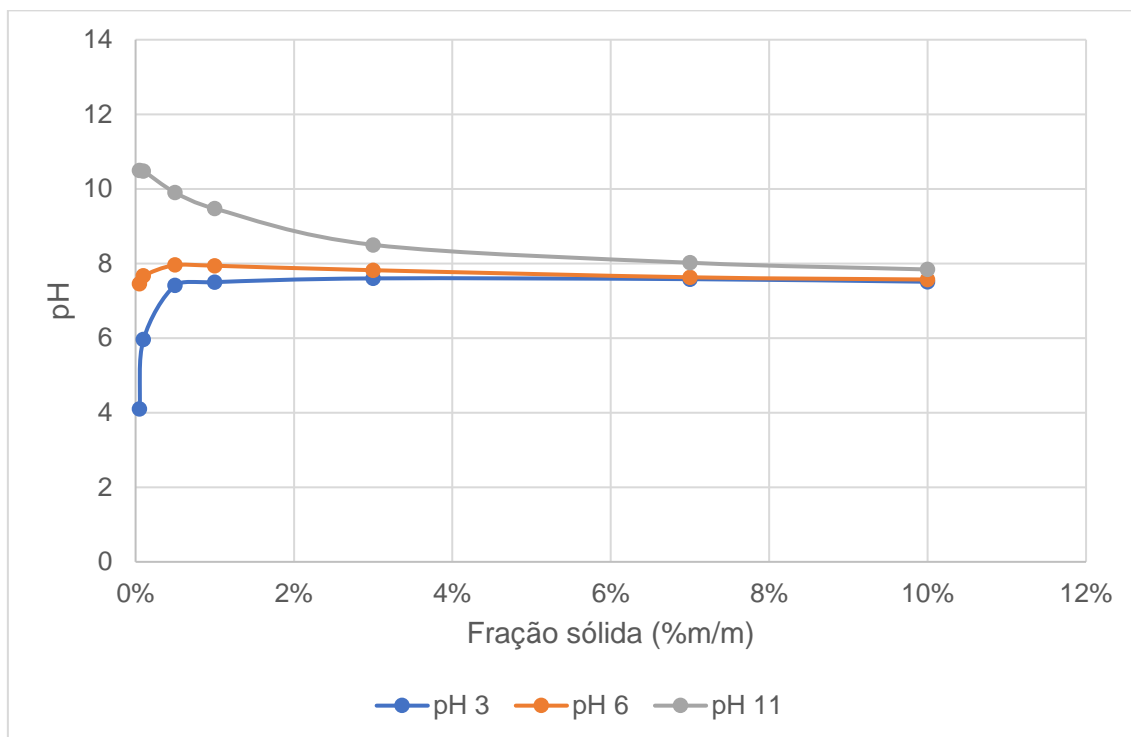
Tabela 7. Massas retidas em cada peneira

Peneira (MESH)	Massa retida (g)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
48	1,7381	1,7611	1,6892	1,7295
100	2,1400	1,7197	1,9809	1,9469
200	5,2217	3,4209	4,3203	4,3210
400	4,4620	5,9753	5,8017	5,4130
Fundo	1,3420	2,0975	1,1659	1,5351
Massa final (g)	14,9038	14,9745	14,958	
Perda (g)	0,1002	0,0386	0,0492	

Figura 13. Granulometria do material

5.1.3 Análise do Ponto Isoelétrico (pH_{PCZ})

A Figura 14 apresenta o gráfico obtido para determinação do pH_{PCZ} da cinza. O pH_{PCZ} pode ser interpretado como o pH no qual a partícula apresenta um balanço de carga superficial igual a zero, sendo obtido a partir do valor de convergência das três curvas de pH. Em valores de pH superior àquele tomado como o pH_{PCZ} tem-se um balanço líquido de cargas negativas no material analisado, sendo que abaixo desse valor tem-se predominância de cargas positivas. O valor de pH_{PCZ} da cinza foi determinado em 8,02, concluindo-se que em sistemas com valores de pH superiores a 8,0 o material tende a se encontrar majoritariamente com cargas superficiais negativas. No caso da aplicação do material em ETAs, as quais os pHs de operação são geralmente mais baixos, espera-se que a CBC se encontre majoritariamente carregada superficialmente com cargas positivas. Neste caso, interações eletrostáticas entre espécies carregadas negativamente presentes no meio e o adsorvente podem ser favorecidas.

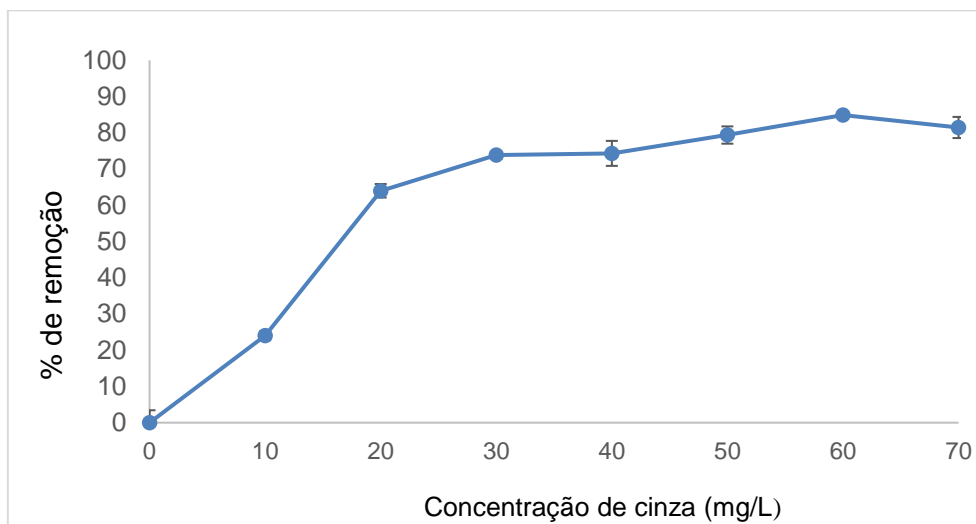
Figura 14. Curva para a determinação do pH_{PCZ} da cinza

5.2 Estudos de adsorção

5.2.1 Isotermas de adsorção

A avaliação da capacidade adsorvente da cinza foi feita pela comparação da concentração do fipronil no meio aquoso antes da adição (controle) e após a adição da mesma, decorridos 60 minutos.

A concentração de fipronil nas soluções foi determinada por cromatografia líquida. Os resultados estão apresentados na Figura 15. O ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a influência da massa de adsorvente, concluindo-se que a melhor dosagem foi a de 60 mg/L de cinzas para uma remoção de 85% de fipronil.

Figura 15. Eficiência de remoção com a massa de adsorvente

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção apresenta-se, na Figura 16, o gráfico de capacidade de adsorção no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{mg}$) versus a concentração do contaminante também no equilíbrio ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Os dados não linearizados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Tempkin são apresentados no Anexo B e, na Tabela 9, são apresentados os parâmetros não linearizados das isotermas.

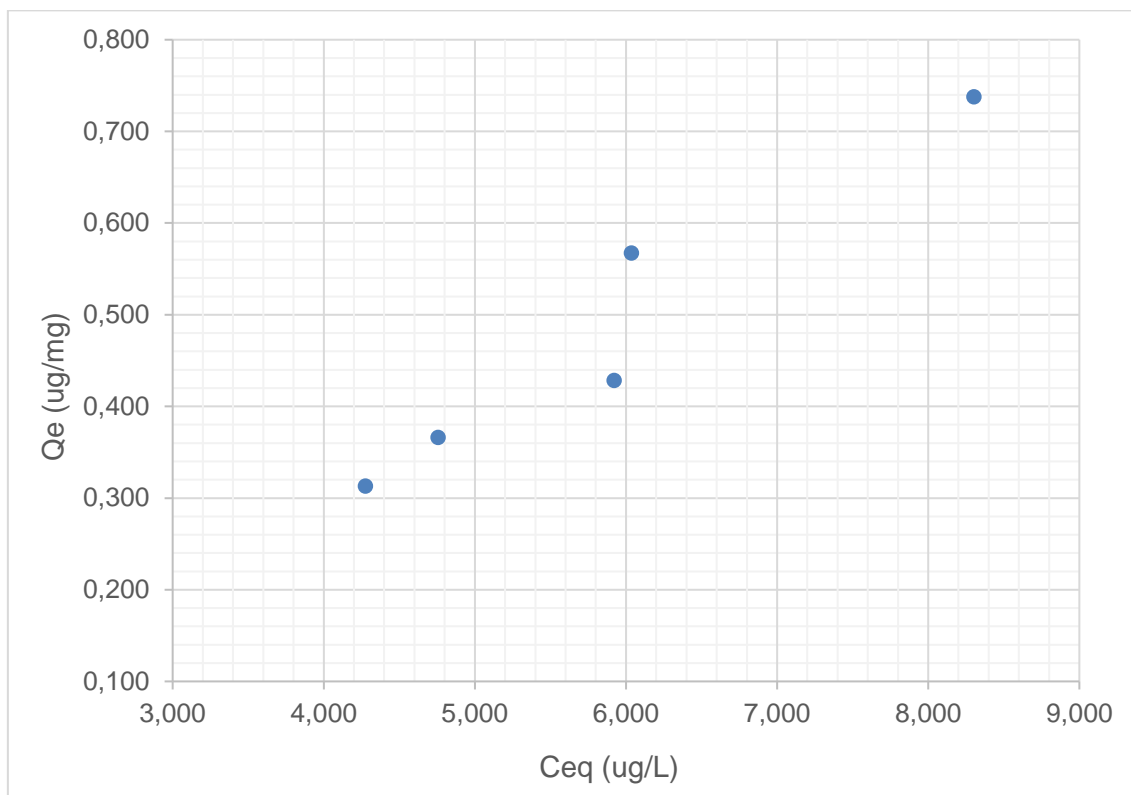
Figura 16. Capacidade de adsorção versus concentração do fipronil no equilíbrio

Tabela 8. Coeficientes das isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *Tempkin*

FREUNDLICH	
K_f (mg.g ⁻¹)	0,050882691
n (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	0,788922068
R^2	0,929
LANGMUIR	
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	0,555444611
b (L.mg ⁻¹)	0,053775662
R^2	0,887
KL	0,029869402
RL	1,016590798
TEMPKIN	
$\ln k_t$	0,409011114
Q_m (J.mol ⁻¹)	0,20450557
R^2	0,887

Apresentam-se nas Figuras 17, 18 e 19 a linearização das isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *Tempkin*, respectivamente.

Figura 17. Modelo de isoterma de *Langmuir* linearizado

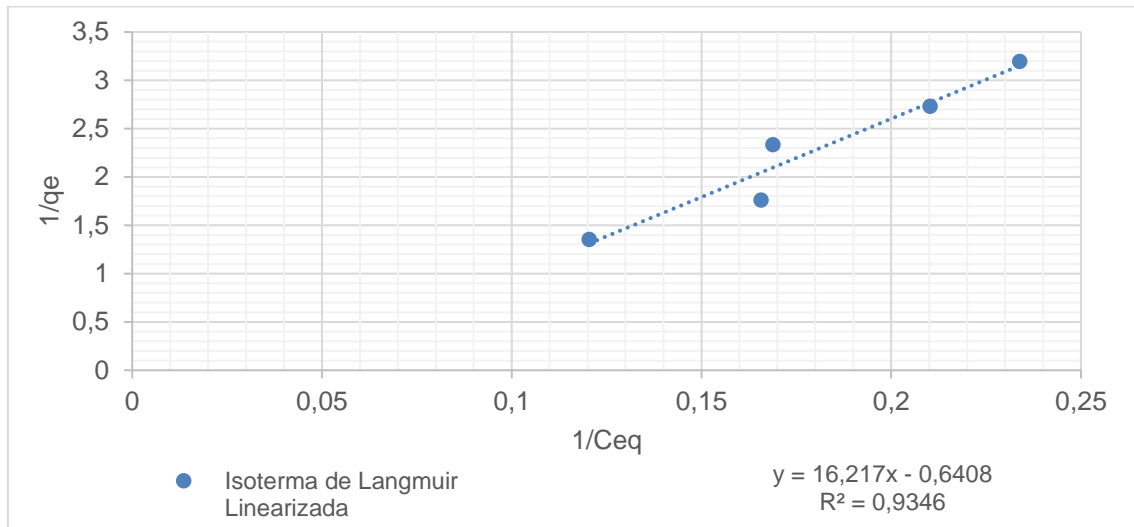


Figura 18. Modelo de isoterma de *Freundlich* linearizado

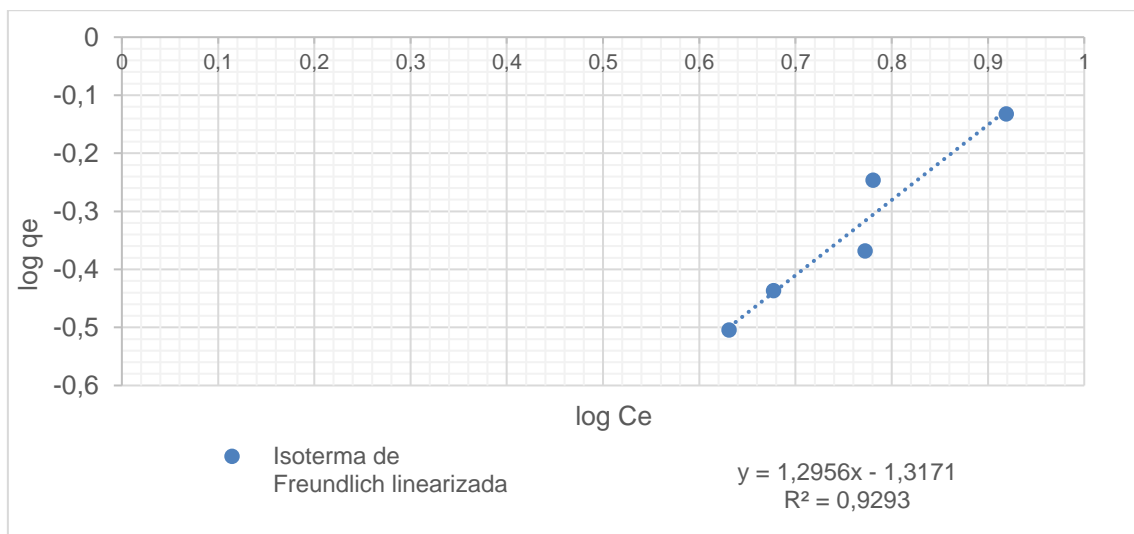
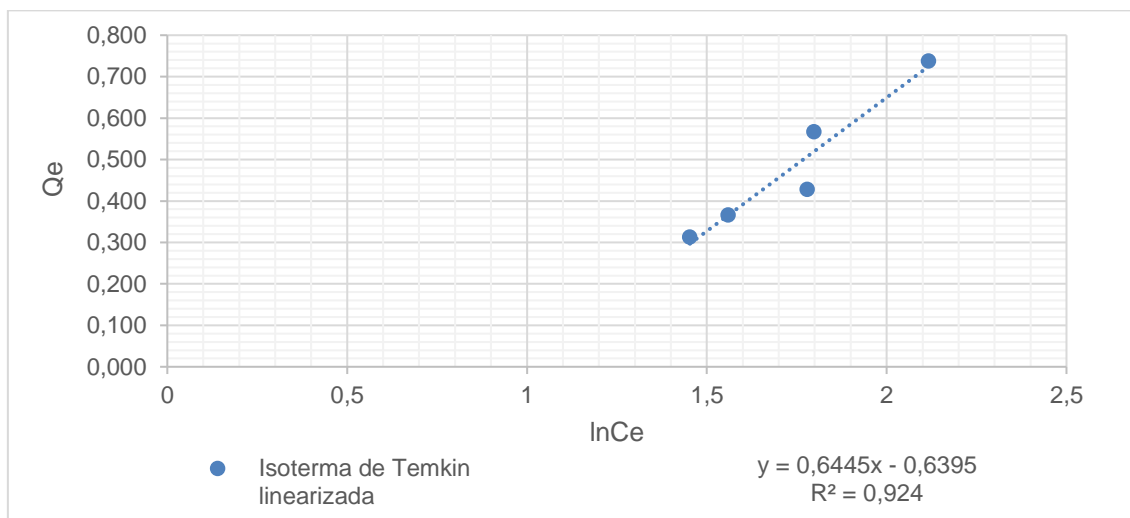


Figura 19. Modelo de isoterma de *Temkin* linearizado

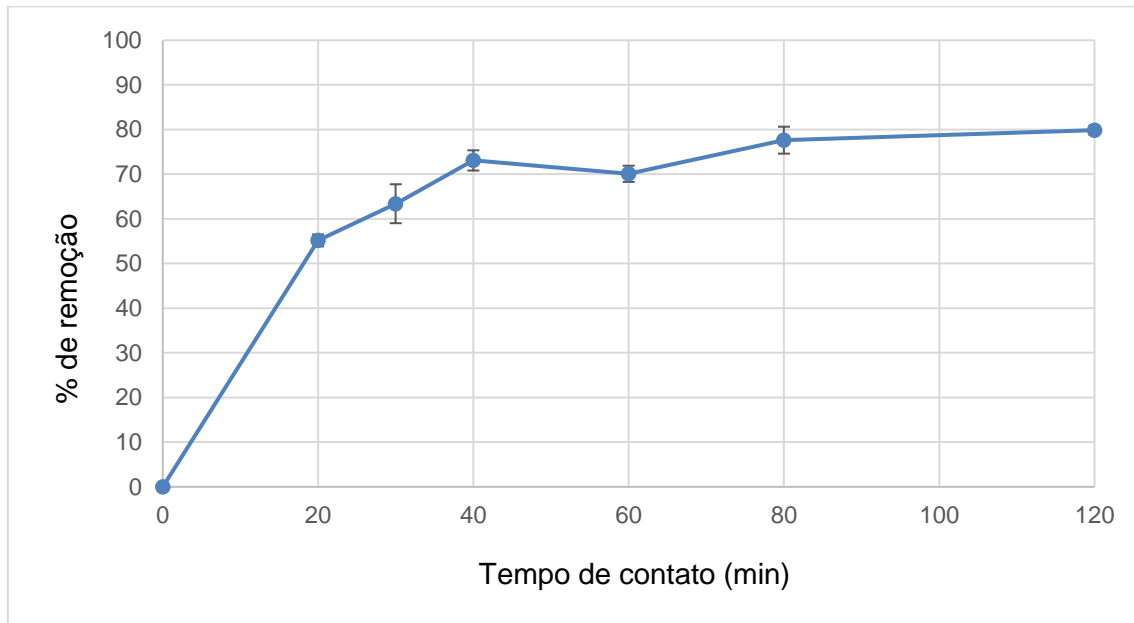


De acordo com os dados não linearizados (Anexo B), a isoterma que melhor se ajusta ao processo de adsorção do fipronil é a Isoterma de *Freundlich*, uma vez que possui o menor somatório de erros mínimos quadráticos. A partir do modelo de *Freundlich* é possível indicar que a cinza apresenta superfície de natureza heterogênea e que o processo de adsorção provavelmente ocorre em multicamadas, uma possível explicação é a formação de interações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas superficiais presentes na CBC e o grupamento amina (NH_2) presente na molécula do fipronil. Os coeficientes de correlação R^2 apresentados na Tabela 9 confirmam este resultado, uma vez que o valor que mais se aproxima de 1 é o alcançado pelo modelo de *Freundlich*.

5.2.2 Tempo de contato

De acordo com a Figura 20, pode-se inferir sobre o tempo de equilíbrio da adsorção. Isso se dá quando a adsorção alcança um valor máximo. Para adsorção do fipronil, o tempo de equilíbrio foi de 40 minutos. Neste tempo de contato, foi possível determinar uma remoção da ordem de 70% da concentração do fipronil.

Figura 20. Eficiência de remoção com o tempo de contato

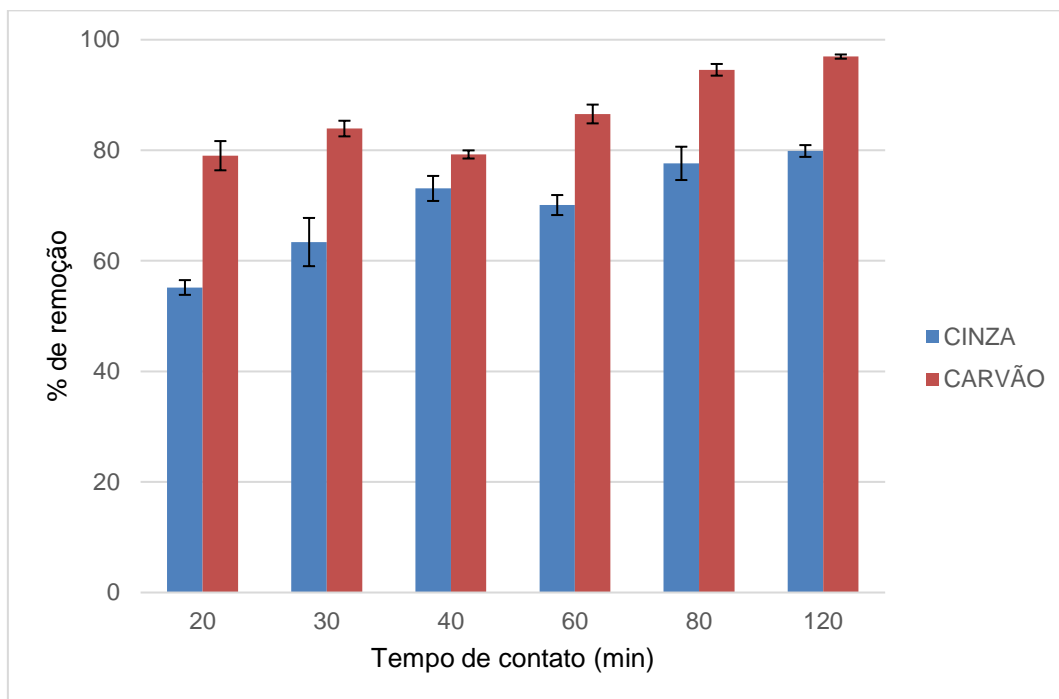


5.2.3 Estudos de adsorção com carvão ativado

A avaliação da capacidade adsorvente do carvão ativado foi feita pela comparação da concentração do fipronil no meio aquoso antes da adição (controle) e após a adição da mesma. A eficiência de remoção foi calculada de acordo com a Equação 11.

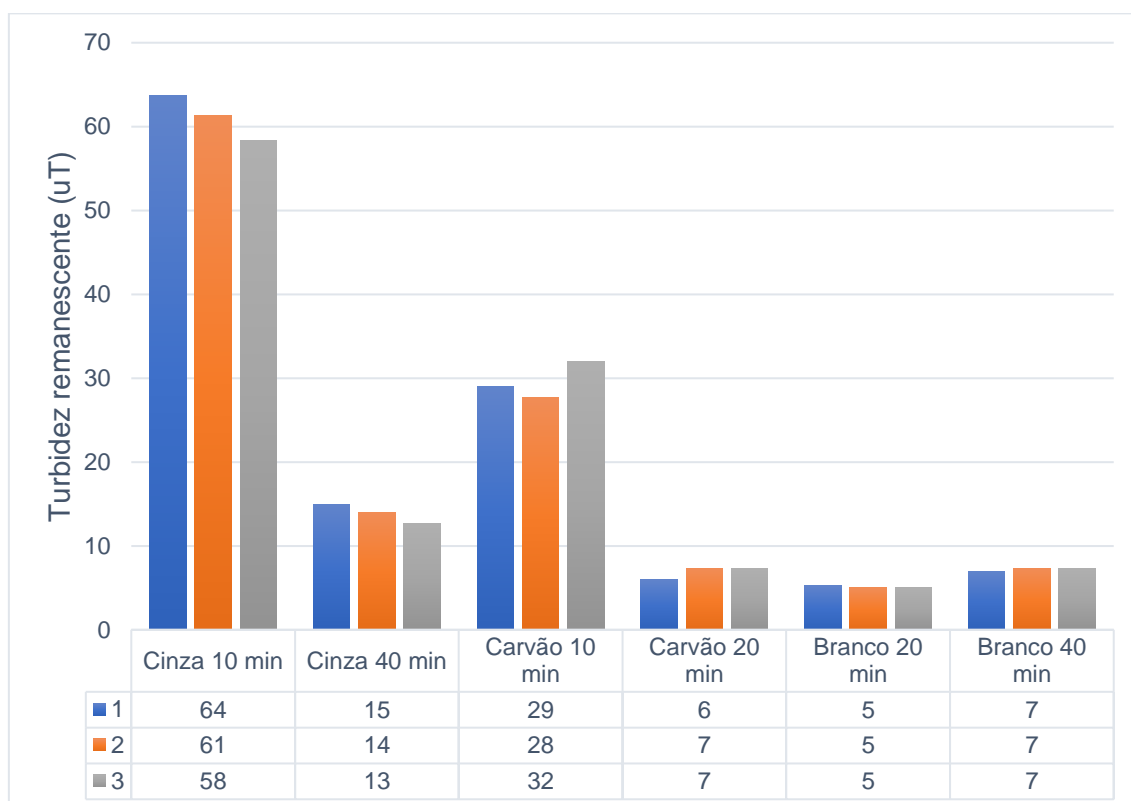
Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21. Para o tempo de contato de 20 minutos, encontrou-se uma eficiência de remoção de 79% com o uso do carvão. A eficiência avança quanto maior o tempo de contato, chegando a 97% com o tempo de contato de 120 minutos. A eficiência de remoção da cinza é inferior à do carvão em todas as situações estudadas. O desempenho da cinza (60 mg. L^{-1}) é, em média, 17% inferior ao desempenho do carvão ativado (20 mg. L^{-1}).

Figura 21. Eficiência de remoção da cinza e do carvão ativado



5.2.4 Jar test

Notadamente, ao adicionar os adsorventes na água bruta há um aumento significativo na turbidez. Isto é evidenciado ao se comparar a Figura 9 com a Figura 10. Analisando-se apenas a Figura 10 é possível observar, ainda, que a cinza aumentou muito mais a turbidez da água em comparação com o carvão ativado, o que se justifica pela proporção das massas. Nos jarros com cinza foram utilizados 120 mg de cinza, enquanto nos jarros com carvão foram utilizados apenas 40 mg de carvão. Esse aumento na turbidez inicial provoca resultados significativos quanto a turbidez remanescente, conforme mostrado na Figura 22. Nota-se que, sob as mesmas condições de floculação e sedimentação (Fase 1) a turbidez residual dos jarros com cinza é maior que a turbidez dos jarros com carvão. Ao comparar a cinza com 40 minutos de tempo de floculação com o carvão com 20 minutos de tempo de floculação, novamente é possível afirmar que a turbidez remanescente da cinza é maior.

Figura 22. Turbidez remanescente (uT)

Ao final da clarificação, a turbidez remanescente não deve ultrapassar 5 uT, para não comprometer a etapa subsequente do tratamento da água - a filtração. A presença de cinza ou carvão em grande quantidade na filtração pode levar à colmatção dos filtros, diminuindo significativamente a vida útil destes. Nos jarros onde não foram aplicados adsorventes, identificados como “Branco 20 min” e “Branco 40 min” na Figura 22, os valores de turbidez remanescente foram satisfatórios. Nos jarros com carvão a turbidez remanescente chega a valores bem próximos do ideal. Nos jarros com cinza, entretanto, nota-se elevada turbidez ao final do processo de clarificação. Os resultados obtidos neste estudo mostram, portanto, a necessidade de um reajuste nos parâmetros de coagulação e floculação sempre que houver a aplicação de adsorventes. Isso significa reajustar a quantidade de coagulante, alterar o local de aplicação dos adsorventes ou até mesmo alterar o método de aplicação destes.

As análises realizadas no HPLC-MS/MS seguiram os mesmos princípios dos estudos anteriores de adsorção. Portanto, mais uma vez a eficiência de

remoção foi calculada de acordo com a Equação 11 (item 5.3.1). Na Fase 1 do ensaio, que considerou um tempo de floculação de 10 minutos para a cinza e o carvão, a remoção de fipronil foi relativamente baixa para ambos os adsorventes (5,47 % nos jarros com cinza e 31,89 % nos jarros com carvão ativado). Na Fase 2 do ensaio, com tempo de floculação de 40 minutos, observou-se uma remoção de 24,77 % de fipronil.

Segundo Najm et al. (1991), a aplicação de adsorventes na entrada da estação de tratamento de água ou na mistura rápida apresenta como desvantagem a competição de moléculas pelo adsorvente. Ou seja, algumas substâncias que seriam removidas por coagulação podem ser adsorvidas pelos materiais adsorventes aplicados. Desta forma, deve-se considerar que neste ensaio de *Jar test* a turbidez da água teve influência sobre o processo de adsorção. Enquanto os ensaios com água de torneira (turbidez < 1 uT) apresentaram remoção de 73 % com o uso de cinza e 97 % com o uso de carvão ativado, o ensaio de *Jar test*, (turbidez de 143 uT, em média) apresentou, no melhor cenário, uma remoção de aproximadamente 32%.

Outro aspecto que pode ter influenciado na remoção do fipronil foi o tempo de floculação. A comparação entre os resultados da Fase 1 e da Fase 2 evidencia que com um tempo de contato de 40 minutos a cinza é capaz de adsorver 4 vezes mais fipronil que com um tempo de contato de 10 minutos. O tempo de 40 minutos, embora apresente melhores resultados, traz consigo desvantagens quando aplicado em estações de tratamento de água nos modelos convencionais, como é o caso da ETA RM.

Por fim, as análises dos “Branco” no HPLC-MS/MS demonstraram que, de fato, o tratamento convencional da água não é capaz de remover o fipronil. A água clarificada apresentou concentração de fipronil próxima a concentração inicial. A última etapa do processo de potabilização da água é a cloração. Sabendo que os subprodutos da cloração são ainda mais perigosos do que o próprio pesticida, este resultado evidencia a importância da sua remoção ainda na clarificação.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção permitiu concluir que é possível aplicar a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo do setor sucroalcooleiro, como um adsorvente de baixo custo para a remoção de fipronil. Ainda que a eficiência de remoção seja inferior à do carvão ativado, a cinza é uma solução viável pois, sem ter recebido nenhum tratamento prévio, apresentou bons resultados quanto a eficiência de remoção do pesticida no caso de estudos realizados com água de baixa turbidez.

O aumento da turbidez da água e a adição do sulfato de alumínio como coagulante durante os ensaios realizados em *Jar test* apresentaram efeitos negativos na adsorção do fipronil, o que permite concluir que é necessário para as águas de elevada turbidez a realização de mais estudos que considerem a utilização da CBC como material adsorvente aplicado em colunas de adsorção.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABES – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Revisão da Portaria MS nº 2914/2011**. Tema II – Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem. Fundamentação e Linhas Norteadoras. 2018, 35p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12216: **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 18p.

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 18, n. 2, p. 115-122, 2013.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ (ADAPAR). Bula Regent® Duo. 2017.

ADARME, O. F. H. **Obtenção de biogás a partir da co-digestão anaeróbia de resíduos do processo de produção de bioetanol de primeira e segunda geração**. Qualificação de Doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2018. 81 p.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of the fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.

AMARAL, R. B. **Investigação do comportamento eletroquímico do inseticida fipronil e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. 124 p.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. Ed. Porto Alegre, Bookman, p.317, 2002.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 2005. 498p.

BARROS, A. L. C. **Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura para a análise de agrotóxicos via UHPLC-ESI-MS/MS em águas superficiais em Ouro Branco/MG**,

Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014. 133 p.

BOBÉ, A.; COOPER, J.; COSTE, C.M.; MULLER, M. Behavior of fipronil in soil under Sahelian plain field conditions. **Pest Management Science**. 52:275-281, 1998.

BONASSA, G. **Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2017.

BRASIL, C. P. **Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil**. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH.DM-71/2004, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF, 114 p.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília-DF, 1989.

_____. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília-DF, 2007.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Documento base de construção e revisão da Portaria nº 36/MS/1990/Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

CACURO, T. A. **Caracterização de cinzas de queima de bagaço de cana-de-açúcar e prospecção de sua utilização como adsorvente**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016. 95 p.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into Ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, p. 1-15, 2012.

CAPONI, N. **Utilização de caulim como um potencial adsorvente de baixo custo na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017. 68 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO (CETESB), **Diagnóstico da contaminação de águas superficiais, subterrâneas e sedimentos por agrotóxicos**, 152 p., 2019

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 3 – Safra 2016/17 N. 4, 82p., 2017.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press LLC, p. 190, 1998.

DEMCHECK, D. K. e SKROBIALOWSKI, S. C. Fipronil and degradation products in the rice-producing áreas of the Mermentau River Basin, Louisiana, February-September 2000: **U.S. Geological Survey Fact Sheet**, FS-010-03, 6p, 2003.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta** – Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 498p, Projeto PROSAB, 2003.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

EDWARDS, C.A. **Persistent pesticides in the environment**. 2th. ed. U.S.A: CRC. Press, 1973. 170p.

ESTRELA, T. S.; RODRIGUES, I. A.; MIRANDA, J. A.; BRAGA, V. S. Remoção de carbofurano em água empregando resíduos agroindustriais como adsorventes. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. v. 8, n. 1, 2016.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar. **Cerâmica**, 61, 435-441, 2015.

FOUST, S. A.; WENZELA; CLUMP W. C.; MAUS L.; ANDERSEM B. L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

GOMES JUNIOR, O. **Degradação fotocatalítica do inseticida fipronil: otimização multivariada, identificação dos produtos de degradação e avaliação da toxicidade**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2017.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida Tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto, SP. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, jan./dez. 2001.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas, **Inc. Soc.**, v. 6, n. 2, p. 105-113, 2013.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012. 133 p.

GUIMARÃES, N. C. **Recuperação de Coagulante a partir da Acidificação de Resíduos Gerados na Estação de Tratamento de Água do Rio Manso**.

Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. 141 p.

GUNASEKARA, A. S.; TROUNG, T.; **Environmental Fate of Fipronil**. Environmental Monitoring Branch. Department of Pesticide Regulation. 2007.

GUPTA, V.K.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L.; SUHAS. Low cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment – a review. **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.**, 39:10, 783-842, 2009.

GUPTA, V. K. e SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90 p.2313-2342, 2009.

HAMDAOUI, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **Chem. Eng. J.**, 143, 73-84, 2008.

HERNANDÉZ, A. F.; PARRÓN, T.; TSATSAKIS, A. M.; REQUENA, M.; ALARCÓN, R.; GUARNIDO, O. L. Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. **Toxicology**, v. 307, p. 136 – 145, 2013.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001. 132 p.

INGLEZAKIS V. J.; POUPOPOULOS S. G. Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications. **Amsterdam: Elsevier**, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS (IBAMA). **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. 2018.

JACOB, M. M.; PONNUCHAMY, M.; KAPOOR, A.; SIVARAMAN, P. Bagasse based biochar for the adsorptive removal of chlorpyrifos from contaminated water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2006.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156.

LEMOS, V. F.; CARVALHO, A. C. B.; ORTIZ, R. S. Perfil nacional de apreensões de agrotóxicos pela Polícia Federal. **Rev. Bras. Crimin.**, v. 7, n. 1, p. 21-25, 2018.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3 ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. 494 p.

MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L.; SILVA, J. E. A. R. **Assessment of greenhouse gas emissions in the production and use of fuel ethanol in Brazil**. São Paulo: Secretaria de Meio Ambiente, 2004.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. **Chem. Eng. Proce.**, 46. 1020-1029, 2007.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 264, p. 17-28, 2005.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 390-400, 2007.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHEZAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Cienc. Rural**, 2010, 40, 1053-1059.

MARTINS, A. P. **Efeitos neurocomportamentais do fipronil administrado em dose única a ratos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009. 86p.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1993, 1154 p.

MENDES, C. G. N. Tratamento de Águas para Consumo Humano – Panorama Mundial e Ações do PROSAB. In: PÁDUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 504 p. Projeto PROSAB.

MENDES, M. F.; FREITAS, S. S. Estudo de materiais vegetais como adsorventes para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de solução aquosa. **Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra**, 2014.

MIERZWA, J. C.; AQUINO, S. F. Contaminantes Orgânicos Presentes em Microquantidades em Mananciais de Água para Abastecimento Público. In: PÁDUA, V. L. **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p. Projeto PROSAB.

MÜLLER, C. C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008, 121 p.

NAJM, I. N.; SNOEYINK, V. L.; LUKINS JUNIOR, B. W.; ADAMS, J. Q. Using powdered activated carbon: a critical review. Journal (**American Water Works Association**), v. 83, n. 1, ACTIVATED CARBON, 1991, p. 65-79.

NASCIMENTO, C. T.; MOREIRA, G. J.; CRUZ, N. B.; SACKSER, P.; BORBA, C. E.; SILVA, E. A. Obtenção e caracterização de carvão ativado da palha de milho para a avaliação do processo de adsorção de Atrazina e Carbendazim. **Anais do V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, 2017, p. 85-89.

- OLIVEIRA, D. **Toxicidade multigeracional do fipronil para *Folsomia candida* em solo natural tropical**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2017.
- OLIVEIRA, M. D. **Desenvolvimento, aplicação e avaliação de sistema de indicadores de desempenho de estações de tratamento de água**. 2014. 156p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- ORLANDO, J. L.; SMALLING, K. L.; REILLY, T. J.; FISHMAN, N. S.; BOEHLKE, A.; MEYER, M. T.; KUIVILA, K. M. Occurrence of Fungicides and Other Pesticides in Surface Water, Groundwater, and Sediment from Three Targeted-Use Areas in the United States, 2009: *U.S. Geological Survey Data Series 797*, 73p.
- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.
- PEREIRA, A. R. **Remoção de Carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2018.
- PEREIRA, R. O. **Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, 2011.
- RAMOS, A. M. **Determinação de metais em águas de abastecimento público: um estudo de caso, município de Ouro Preto**. 2016. 95p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da Ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da**

toxicidade e do impacto no processo biológico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro – RJ, 2004.

RODRIGUES, L. V. S. **Avaliação do potencial bioissorvente da biomassa de cascas de abacaxi para remoção de agroquímico em matrizes aquosas.** Monografia, Instituto Federal Goiano, Ceres, 2019. 53 p.

ROYER B., **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Casca de Semente de Araucaria augustifolia como Bioissorvente.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

SALOMÃO, G. R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; TORRES, N. H.; CRUZ, I. A.; FERREIRA, L. F. R. Diclofenac removal in water supply by adsorption on composite low-cost material. **Environmental Technology**, v. 1, p. 1-17, 2019.

SANTOS FILHO, J. D.; RITA, E. S. S. **Gerenciamento do resíduo gerado na clarificação de água da RLAM.** Monografia de Pós-Graduação, Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2002.

SHAH, A. K.; ALI, Z. M.; LAGHARI, A. J.; SHAH, S. F. A. Utilization of Fly Ash as Low-Cost Adsorbent for the Treatment of Industrial Dyes Effluents – A Comparative Study. **Journal of Engineering and Technology**, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2013.

SHAH, B.; MISTRY, C.; SHAH, A. Seizure modeling of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study. **Environmental Science and Pollution Research**, 20, p.2193-2209, 2013.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 9, p. 2383 - 2389, 2009.

SILVA, J. C.; DIAZ, J. M. R.; SILVA, G. H. B.; FERREIRA JÚNIOR, J. J.; SILVA, P. F. L.; SILVA, V. L. Emprego de cinzas de bagaço de cana na

eliminação íon Ni^{2+} de uma solução aquosa. **52° Congresso Brasileiro de Química**, Recife, 2012.

SILVA, N. C. R. **Adsorção de ácido acetilsalicílico em solução aquosa por carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2017. 205 p.

SNIS – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES DE SANEAMENTO. **Diagnóstico dos serviços de água e esgoto**, 2018.

SODRE, F. F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: uma questão de saúde pública. **Artigos Temáticos do AQQUA**, 2012.

TAHA, G. M. Utilization of low-cost waste material bagasse fly ash in removing of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} from industrial waste water. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 24, n. 4, p. 137-141, 2006.

TAVARES, C. R. G. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. **Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p. 24 – 31, 2003.

TINGLE, C. C.; ROTHER, J. A.; DEWHURST, C. F.; LAUER, S. KING, W.J. Fipronil: environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 176, p. 1-66, 2003.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2014.

UNICA, União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo. **Histórico de produção e moagem**. Junho de 2020. Disponível em www.unicadata.com.br. Acesso em 11/06/2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Abril, 1999. 328 p.

U.S.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
Office of prevention, pesticides and toxic substances. New pesticide fact sheet.
EPA-737-F-96-005 Washington, D.C, 1996. Disponível em:
<<http://fluoridealert.org/wp-content/pesticides/fipronil.epa.facts.may.1996.htm>>
Acesso em 20/06/2019.

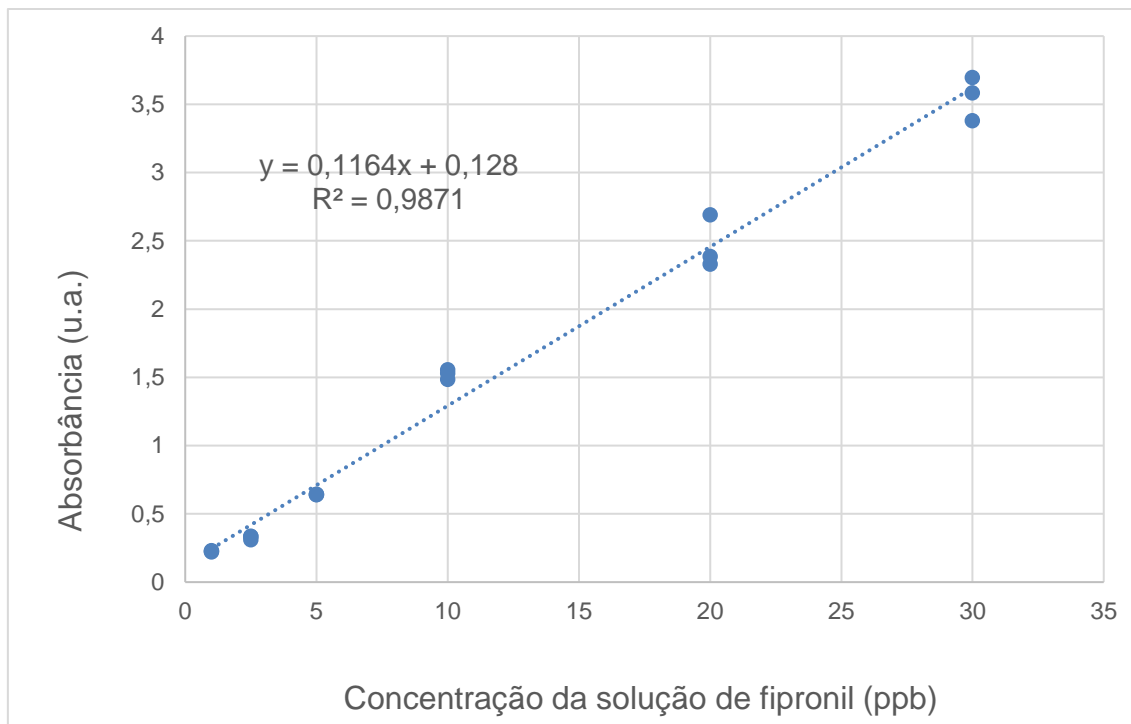
VALDÉS, H.; SÍNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; e ZAROR, C. A.
Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbono.
Langmuir, v. 18, n. 6, p. 2111-2116, 2002.

VOLTAN, P. E. N. **Remoção de Diuron e Hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo**, Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **IPCS risk assessment terminology**.
Harmonization Project Document n. 1. Geneva: WHO, 2004.

ANEXO A

Curva de calibração do fipronil



ANEXO B

Dados não linearizados para os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Tempkin*

FREUNDLICH				
Qe (experimental)	Ce	Qe (Freundlich)	Erro quadrático	Soma Erro Quad
0,737847424	8,3019296	0,744	0,0000401	0,045549859
0,567437233	6,035761095	0,497	0,005	
0,428404101	5,922714035	0,485	0,003	
0,366058337	4,755961246	0,367	0,00000151	
0,313061394	4,275194457	0,321	0,0000611	

LANGMUIR				
Qe (experimental)	Ce	Qe (Langmuir)	Erro quadrático	Soma Erro Quad
0,737847424	8,3019296	0,694415428	0,001886338	0,057626385
0,567437233	6,035761095	0,50486162	0,003915707	
0,428404101	5,922714035	0,495405791	0,004489226	
0,366058337	4,755961246	0,39781268	0,001008338	
0,313061394	4,275194457	0,357598912	0,00198359	

TEMPKIN				
Qe (experimental)	Ce	Qe (Tempkin)	Erro quadrático	Soma Erro Quad
0,737847424	8,3019296	0,694415369	0,001886343	0,057626385
0,567437233	6,035761095	0,504861577	0,003915713	
0,428404101	5,922714035	0,495405749	0,004489221	
0,366058337	4,755961246	0,397812646	0,001008336	
0,313061394	4,275194457	0,357598881	0,001983588	