



Universidade Federal de Ouro Preto  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental  
Mestrado em Engenharia Ambiental



**“REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS  
DE ÁGUAS NATURAIS POR CLARIFICAÇÃO ASSOCIADA À  
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ”**

**Diego Roberto Sousa Lima**

Ouro Preto, MG  
2013



Universidade Federal de Ouro Preto  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental  
Mestrado em Engenharia Ambiental



**Diego Roberto Sousa Lima**

**“REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS  
DE ÁGUAS NATURAIS POR CLARIFICAÇÃO ASSOCIADA À  
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino**

**Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Libânio**

Ouro Preto, MG  
2013

L732r Lima, Diego Roberto Sousa.  
Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó [manuscrito] / Diego Roberto Sousa Lima – 2013.  
xiii, 125 f. : il., color.; graf.; tab.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino.  
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Libânio.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Núcleo de Pesquisas e Pós-graduação em Recursos Hídricos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Fármacos - Teses. 2. Desreguladores endócrinos - Teses. 3. Água - Purificação - Adsorção - Teses. 4. Carvão ativado - Teses. 5. Clarificação - Teses. I. Aquino, Sérgio Francisco. II. Libânio, Marcelo. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 628.161.2:66.081.3

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó.

Autor: Diego Roberto Sousa Lima

Dissertação defendida e aprovada, em 05 de abril de 2013, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Sérgio Francisco de Aquino - Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Rafael K. X. Bastos  
Universidade Federal de Viçosa

Professor Dr. Marcelo Libânio  
Universidade Federal de Minas Gerais

Professor Dr. Robson J. C. F. Afonso  
Universidade Federal de Ouro Preto

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por estar presente em minha vida, me fortalecendo, dando saúde e me iluminando para trabalhar com dedicação e satisfação!

Agradeço aos meus pais, Jonas e Izabel, que fielmente me apoiaram nessa etapa e que com todo amor fizeram deste sonho uma realidade. Ao meu grande irmão, Thiago Henrique, pela companhia e a todos da minha família que acreditaram em mim. Com certeza, sem o apoio de vocês nada daria certo. Esta conquista também é de vocês!

Agradeço ao meu orientador Sérgio Francisco que me aceitou em sua equipe e me fez aprender como trabalhar de forma competente e honesta ao longo desses 2,5 anos. Além de ser grato aos ensinamentos profissionais, agradeço ao Sergião pela grande amizade e pelos momentos de diversão compartilhados ao longo desse tempo. Com certeza suas contribuições foram importantíssimas para o sucesso desse trabalho e para minha carreira profissional!

Agradeço ao meu co-orientador Marcelo Libânio que assim como o orientador mostrou-se extremamente presente, contribuindo com seu altíssimo nível intelectual nos problemas enfrentados ao longo do trabalho! Também lhe agradeço pelas oportunidades, ensinamentos e dicas me passados ao longo desses anos!

Agradeço aos grandes irmãos Bruno Baêta e Ananda Sanson pela grande, verdadeira e longa amizade que se mostrou ainda mais firme e construtiva nesses últimos anos. Com certeza vocês também foram os principais responsáveis por eu entrar e concluir com sucesso esse trabalho! Agradeço a Marina Tonucci e Leandro Pablo que muitas vezes pararam suas funções para me ajudar no laboratório!

Agradeço à Viviane, grande parceira do laboratório, que dividiu todas as dificuldades comigo, além de desdobrar se para me ajudar!

Agradeço aos alunos de IC, Paula de Freitas, Tamile Marinho, Joana Amaral e Felipe Diamantino pelas horas dedicadas no laboratório realizando grande parte dos experimentos!

Agradeço a todos os alunos do Laboratório de Controle Ambiental que de forma direta ou indireta contribuíram para o sucesso do trabalho!

Agradeço ao Prof. Robson e ao Prof. Maurício pelo apoio nas análises experimentais e pelas dicas bem como toda a sua equipe (IC e mestrandos) e ao Prof. José Fernando pela atenção e companhia!

Agradeço aos grandes amigos da Rep. Ilha e aos grandes amigos de Ouro Preto. As histórias vividas serão lembradas pra sempre!

Agradeço a todos os amigos (a) do ProAmb e à UFOP!

Com certeza o resultado final somente foi alcançado devido à contribuição de cada um de vocês! Serei eternamente grato e podem contar comigo!

## Sumário

Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	xi
Lista de Notações.....	xv
Resumo .....	xvii
Abstract.....	xviii
1. Introdução .....	19
2. Objetivos.....	21
2.1 Objetivo Geral .....	21
2.2 Objetivos Específicos .....	21
3. Revisão Bibliográfica .....	22
3.1. Aspectos Ambientais e Toxicológicos Associados a Fármacos e Desreguladores Endócrinos .....	22
3.2. Contaminação dos Recursos Hídricos por Microcontaminantes Emergentes .....	28
3.3. Principais Características e Aplicações dos Microcontaminantes Estudados .....	36
3.4. Tratamento de Água e Remoção de Microcontaminantes .....	45
3.5. Conclusões da Revisão Bibliográfica .....	54
4. Material e Método.....	57
4.1 Planejamento experimental.....	57
4.2 Etapa 1: Avaliação do Tratamento por Clarificação para Remoção de Turbidez em Águas Naturais .....	60
4.3 Etapa 2: Avaliação da Eficiência do Tratamento por Clarificação na Remoção dos Microcontaminantes .....	61
4.4 Etapa 3: Avaliação da Eficiência do Carvão Ativado em Pó (CAP) na Remoção dos Microcontaminantes .....	62
4.5 Procedimentos de Preparo de Amostra.....	64
4.6 Análises dos Microcontaminantes ( <i>HPLC - MS</i> ).....	68

4.7	Análises Estatísticas.....	68
5.	Resultados e Discussão.....	70
5.1	Etapa 1: Avaliação do Tratamento por Clarificação para Remoção de Turbidez ...	70
5.2	Etapa 2: Remoção dos Microcontaminantes pelo Tratamento por Clarificação .....	76
5.3	Etapa 3: Avaliação da Eficiência do Carvão Ativado em Pó (CAP) na Remoção dos Microcontaminantes .....	82
6.	Conclusão .....	97
7.	Recomendações para Pesquisas Futuras .....	98
8.	Referências Bibliográficas .....	99
9.	Apêndice .....	111



Lista de Figuras	Pág.
Figura 3.0 - Fontes e destinos dos fármacos e desreguladores endócrinos nos recursos hídricos (Padua <i>et al.</i> , 2009) -----	30
Figura 3.1 - Estrutura molecular dos microcontaminantes em estudo.-----	40 – 41
Figura 4.0 - Equipamento <i>Jartest</i> utilizado para simular o tratamento por clarificação.-----	59
Figura 4.1 - Esquema dos procedimentos de preparo de amostra: filtração e concentração (extração, eluição, secagem), solubilização dos microcontaminantes e análise. -----	64
Figura 4.2 - Procedimento de filtragem das amostras (água bruta e água tratada) -----	65
Figura 4.3 - Representação dos sítios de interação da fase estacionária do cartucho <i>Strata-X</i> ( <i>Phenomenex</i> <sup>®</sup> ) -----	65
Figura 4.4 - (A) Sistema de extração de seis amostras simultâneas utilizando pressão de nitrogênio e (B) esquema de extração de duas amostras (Sanson, 2012) -----	66
Figura 4.5 - Processo de eluição dos cartuchos de extração -----	67
Figura 4.6 - Processo de secagem de várias amostras utilizando nitrogênio gasoso -----	67
Figura 4.7 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas ( <i>HPLC-MS</i> ), com detalhe no compartimento de porta-amostras ----	68
Figura 5.0 – Valores medianos e variação das concentrações dos microcontaminantes na água de elevada turbidez (entrada, n = 12) e na água decantada (saída, n = 12) no tratamento por clarificação aplicando o cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (SA).-----	76
Figura 5.1 – Valores medianos e variação das concentrações dos microcontaminantes na água de baixa turbidez (entrada, n = 12) e na água decantada (saída, n = 12) após tratamento por clarificação aplicando o cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (SA).-----	77
Figura 5.2 – Valores medianos e variação das eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados pelo tratamento por clarificação para as águas de elevada e baixa turbidez aplicando os coagulantes (SA e PAC). -----	79
Figura 5.3 - Curva de determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o lodo gerado pelo Cloreto de Polialumínio (PAC) e para o Sulfato de Alumínio (SA). -----	81

Figura 5.4 – Valores medianos e variações das concentrações dos microcontaminantes nas águas de baixa e elevada turbidez (entrada, n = 6) e nas águas decantada (saída, n = 6), aplicando o carvão ativado em pó (CAP) juntamente com o PAC. ....	83
Figura 5.5 – Valores medianos e variações das eficiências medianas de remoção dos microcontaminantes aplicando-se os coagulantes (SA ou PAC), juntamente com o CAP no tratamento por clarificação nas águas de elevada (ET) e baixa turbidez (BT). ....	84 – 85
Figura 5.6 – Valores medianos e variação da concentração mediana dos microcontaminantes nas águas naturais de baixa e elevada turbidez (entrada, n = 6) e nas águas decantada (saída, n = 6), aplicando o SA juntamente com o carvão ativado em pó (CAP). ....	89
Figura 5.7 - Curva de determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o carvão ativado em pó (CAP) utilizado nos ensaios experimentais .....	93
Figura 5.8 - Eficiência mediana e variação das eficiências de remoção dos microcontaminantes quando aplicado somente o CAP (2,5mg/L) nas águas de elevada e baixa turbidez. ....	95
Figura 9.0 - Figura 9.0 - Espectro de infravermelho do carvão ativado em pó. ....	111

---

## Lista de Tabelas

---

Tabela 3.0 – Concentrações, em águas brasileiras, dos fármacos e desreguladores endócrinos estudados. -----	34 – 35
Tabela 3.1 - Informações e características dos microcontaminantes em estudo ----	42 – 44
Tabela 3.2 - Estudos brasileiros, em águas naturais, de remoção dos microcontaminantes de interesse do presente trabalho por varias técnicas de tratamento de águas.-----	49 – 51
Tabela 4.0 - Características da água bruta de elevada turbidez utilizada nos ensaios de SA e PAC -----	58
Tabela 4.1 - Características da água bruta de baixa turbidez utilizada nos ensaios de SA e PAC -----	58
Tabela 4.2 - Parâmetros operacionais utilizados no <i>Jartest</i> para os experimentos da Etapa 1 utilizando o SA e o PAC -----	59
Tabela 5.0 – Melhor condição de coagulação (dose de coagulante e pH de coagulação), turbidez remanescente e eficiência de remoção de turbidez (193,4 ± 15,6 uT). -----	70
Tabela 5.1 – Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de floculação com as condições otimizada de coagulação (193,4 ± 15,6uT).-----	71
Tabela 5.2 – Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de sedimentação com as condições otimizada de coagulação e floculação (193,4 ± 15,6 uT). -----	71
Tabela 5.3 - Melhor condição experimental (dose do coagulante, pH de coagulação, tempo de floculação e sedimentação), para cada coagulante (193,4 ± 15,6 uT).-----	72
Tabela 5.4 - Melhor condição de coagulação (dose de coagulante e pH de coagulação), turbidez remanescente e eficiência de remoção de turbidez (10,4 ± 0,3 uT).-----	75
Tabela 5.5 - Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de floculação com as condições otimizada de coagulação (10,4 ± 0,3 uT).-----	75
Tabela 5.6 - Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de sedimentação com as condições otimizada de coagulação e floculação (10,4 ± 0,3 uT).	74

Tabela 5.7 - Melhor condição experimental (dose do coagulante, pH de coagulação, tempo de floculação e sedimentação), realizados em águas de baixa turbidez (Turbidez inicial: $10,4 \pm 0,3$ uT). -----	75
Tabela 5.8 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de medias de remoção de microcontaminantes utilizando PAC e SA no tratamento por clarificação de águas de elevada e baixa turbidez ( $\alpha = 0,05$ ). -----	77
Tabela 5.9 - Valores de eficiência de remoção mediana (%) dos microcontaminantes estudados pelo processo de clarificação usando PAC como coagulante na ausência e presença de carvão ativado em pó (CAP). -----	86
Tabela 5.10 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de remoção de microcontaminantes para os experimentos realizados na ausência e presença de 10mg/L de CAP utilizando o PAC como coagulante. -----	87
Tabela 5.11 - Resultados dos testes de hipótese baseados nos resultados de p-valores com $\alpha = 0,05$ para os todos os experimentos realizados com PAC na presença de CAP. -----	88
Tabela 5.12 - Valores de eficiência de remoção dos microcontaminantes estudados aplicando o SA no tratamento por clarificação na ausência e presença de carvão ativado em pó (CAP). -----	90
Tabela 5.13 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de remoção de microcontaminantes para os experimentos realizados na ausência e presença de 10mg/L de CAP utilizando o SA como coagulante ( $\alpha = 0,05$ ). -----	91
Tabela 5.14 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de eficiência remoção de microcontaminantes para todos os experimentos realizados com SA na presença de CAP ( $\alpha = 0,05$ ). -----	91
Tabela 9.0 - Especificações técnicas do CAP fornecidas pelo Fabricante (Lote 6945) -----	111
Tabela 9.1 - Resultados da interpretação do espectro do infravermelho do CAP apresentado na Figura 9.0. -----	112
Tabela 9.2: Resultados da análise da adsorção de nitrogênio - BET do CAP -----	112
Tabela 9.3: Valores dos índices de recuperação dos processos de extração em fase sólida (Rodrigues, 2012). -----	113
Tabela 9.4: Concentração dos microcontaminantes nas águas brutas de baixa turbidez (n = 12). -----	114

Tabela 9.5: Concentração dos microcontaminantes nas águas brutas de elevada turbidez (n = 12). -----	115
Tabela 9.6: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez por tratamento por clarificação utilizando o PAC (n = 12). -----	116
Tabela 9.7: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez por tratamento por clarificação utilizando SA (n = 12). -----	117
Tabela 9.8: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez por tratamento por clarificação utilizando o PAC (n = 12). -----	118
Tabela 9.9: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez por tratamento por clarificação utilizando o SA (n = 12). -----	119
Tabela 9.10: Concentração dos microcontaminantes nas águas naturais brutas de baixa turbidez utilizada nos ensaios da Etapa 3 (n = 6). -----	120
Tabela 9.11: Concentração dos microcontaminantes nas águas naturais brutas de elevada turbidez utilizada nos ensaios da Etapa 3 (n = 6). -----	120
Tabela 9.12: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	121
Tabela 9.13: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	121
Tabela 9.14: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	122
Tabela 9.15: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	122
Tabela 9.16: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	123
Tabela 9.17: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6). -----	123

Tabela 9.18: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) ----- (n = 6).	124
Tabela 9.19: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) ----- (n = 6).	124
Tabela 9.20: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) ---- (n = 6).	125
Tabela 9.21: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) ----- (n = 6).	125
Tabela 9.22: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) ----- (n = 6).	126
Tabela 9.23: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) ----- (n = 6).	126

---

## Lista de Notações

---

~	Aproximado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
APEOs	Alquilfenóis Polietoxilados
BPA	Bisfenol-A
BZF	Bezafibrato
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
D	Dia
DCF	Diclofenaco
DE	Desregulador Endócrino
EDC	<i>Endocrine Disrupting Chemicals</i>
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetraacético
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
EUA	Estados Unidos da América
Ex.	Exemplo
EE2	Etinilestradiol
E1	Estrona
E2	Estradiol
E3	Estriol
GT	Gradiente x Tempo de Contato
°C	Grau Celsius (ou Centígrado)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
IARC	<i>International Agency of Research on Cancer</i>
IQA	Indicadores da Qualidade da Água
IR	<i>Infrared</i>
IT	<i>Ion Trap</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Potássio
K <sub>bio</sub>	Constante de Biodegradabilidade
K <sub>d</sub>	Coefficiente de Distribuição Sólido-Líquido

---

K <sub>OW</sub>	Coefficiente de Partição octanol/água
M.M	Massa Molar
µg	Micrograma (10 <sup>-6</sup> g)
µL	Microlitro (10 <sup>-6</sup> L)
µm	Micrometro (10 <sup>-6</sup> m)
µS/cm	<i>Microsiemens</i> /centímetro
Mg	Miligrama
MG	Minas Gerais
Min	Minuto
Mm	Milímetros
Na	Sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
Ng	Nanograma (10 <sup>-12</sup> g)
Nm	Nanômetro
NP	Nonilfenol
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
P.A.	Produto de Grau Analítico
PAC	Cloreto de Poli Alumínio
Pág	Páginas
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
p <sub>Ka</sub>	Constante de Dissociação Ácida
POA	Processo Oxidativo Avançado
PPCP	<i>Pharmaceutical and Personal Care Products</i>
SA	Sulfato de Alumínio
SMX	Sulfametoxazol
SP	São Paulo
TMP	Trimetoprima
TOF	<i>Time of Fly</i>
uH	Unidade de Cor
USEPA	<i>United State Of Environmental Protetion Agency</i>
uT	Unidade de Turbidez
VMP	Valores Máximos Permitidos
WHO	<i>Word Health Organization</i>

---



## Resumo

Microcontaminantes emergentes tais quais os fármacos e os desreguladores endócrinos encontram-se em águas superficiais em baixas concentrações (ng/L a µg/L), mas que ainda assim tem o potencial que afetar adversamente a biota aquática e a saúde humana. Neste trabalho foram avaliadas as eficiências do tratamento por clarificação (coagulação, floculação e sedimentação) em águas naturais de baixa e elevada turbidez empregando o cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (SA) como coagulante na presença e ausência de carvão ativado em pó (CAP) na remoção dos microcontaminantes bezafibrato (BZF), diclofenaco (DCF), sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TMP), etinilestradiol (EE2), bisfenol-A (BPA) e nonilfenol (NP); e de hormônios naturais como a estradiol (E2), estrona (E1) e estriol (E3). Foi possível concluir que a aplicação do PAC foi mais significativa na remoção dos microcontaminantes E1, E2 e EE2 quando comparado ao SA, independente das características das águas estudadas. Contudo, a aplicação de ambos os coagulantes nas águas estudadas proporcionou baixas eficiência de remoção dos microcontaminantes, variando de 10% a 38% para os estrogênios, e atingindo os maiores valores 71% para o sulfametoxazol. A aplicação do CAP concomitantemente aos coagulantes no tratamento por clarificação piorou a remoção dos microcontaminantes nas distintas águas estudadas, demonstrando haver competição entre os microcontaminantes e as espécies hidrolisadas do coagulante pelos sítios ativos do adsorvente. A aplicação do CAP (dose = 10mg/L, tempo contato de 13,5 a 23,5min) juntamente ao SA tornou o tratamento mais eficiente para a remoção do E1 (40%), E2 (33%) e EE2 (40%) independente das características das águas. Quando o coagulante foi o PAC, a adição de 10mg/L de CAP (tempo de contato de 8,5 a 13,5min) mostrou-se mais efetiva apenas na remoção de EE2 (52%) para ambas as águas de baixa e alta turbidez. Quando o CAP foi adicionado como pré-tratamento a eficiência de remoção dos microcontaminantes aumentou muito e a dose de 10mg/L no tempo de contato de 120min foi suficiente para remover de 34% a 99,9% dos microcontaminantes estudados.

Palavras Chaves: Fármacos, Desreguladores Endócrinos, Tratamento de Água, Clarificação, Carvão Ativado em Pó.

## **Abstract**

Microcontaminants emerging such as drugs and endocrine disruptors in surface waters occur in low concentrations (ng/L to µg/L), but it still has the potential to adversely affect aquatic biota and human health. In this work was evaluated the efficiency of clarification treatment (coagulation, flocculation and sedimentation) in waters with low and high turbidity using the polyaluminum chloride (PACl) and aluminum sulfate (SA) as the coagulant, in the presence and absence of powdered activated carbon (PAC) in microcontaminants removal as the bezafibrate (BZF), diclofenac (DCF), sulfamethoxazole (SMX), trimethoprim (TMP), ethinylestradiol (EE2), bisphenol-A (BPA) and nonylphenol (NP), and the natural hormones as the estradiol (E2), estrone (E1) and estriol (E3). It was possible to conclude, that PACl application was more meaningful in E1, E2 e EE2 microcontaminants removal compared to SA application, independent the technical features of the waters studied. Nevertheless, the application of both coagulants in the studied waters has provided a low efficiency removal of microcontaminants, ranging from 10% to 38% to estrogens, and reaching the higher values of 71% for sulfamethoxazole. The PAC application associate with coagulants in clarification treatment has had a worsened in efficiency of microcontaminants removal at the different waters, presenting to have competition among microcontaminants and the hydrolysed species for the PACl active site. The application of the PAC (dose = 10 mg/L, contact time from 13.5 to 23.5min) coupled to the SA has become the most effective treatment for removing E1 (40%), E2 (33%) and EE2 (40%) independent of the characteristics of the water. When the coagulant was PACl, the addition of 10mg/L of PAC (contact time 8.5 to 13.5min) was more effective in removing only EE2 (52%) for both low and high water turbidity. When the PAC was added as pretreatment the efficiency from removal of microcontaminants was greatly increased and the dosage of 10mg/L in 120 minutes contact time was sufficient to remove 34% to 99.9% of microcontaminants studied.

**Keywords:** Drugs, Endocrine Disruptors, Water Treatment, Clarification, Powdered Activated Carbon.

## 1. Introdução

A grande evolução tecnológica e o crescimento industrial, em todo mundo, têm acarretado incontáveis vantagens para a sociedade. Entretanto, surgem impactos ambientais negativos originados dos descartes incorretos de resíduos no meio ambiente, que afetam tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos. As emissões antropogênicas de diversos compostos químicos podem contaminar o ar, os solos e os recursos hídricos, espalhando-se de forma rápida por todo ambiente e interferindo nos ciclos de vida existentes.

O destino final do descarte de diversos contaminantes quase sempre são os recursos hídricos, destacando-se diversas fontes poluidoras, das quais, as principais podem ser de origem doméstica e/ou industrial. O esgoto doméstico, tratado ou *in natura*, pode conter vários resíduos de compostos que são utilizados diariamente pela população, dentre os principais descaçam-se medicamentos (antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, contraceptivos), cosméticos, produtos de limpeza, além de alguns hormônios naturais e metabólitos de todos estes compostos (Onesios, *et al.* 2009).

Os efluentes industriais contêm um grande número de compostos químicos de diferentes classes, funcionalidades, aplicações e diversas substâncias bioativas, em distintas concentrações (Reis *et al.*, 2006). Algumas destas substâncias, quando descartadas no meio ambiente, acarretam preocupações acerca de possíveis efeitos que podem provocar à vida aquática e aos organismos que tiverem contato, sendo classificadas como microcontaminantes emergentes (USEPA, 2008). São apresentados na literatura vários trabalhos que demonstram a contaminação dos recursos hídricos por estas substâncias (Zuccato, *et al.*, 2010; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008; Kim, *et al.*, 2007; Roberts, *et al.*, 2006).

Dentro do variado grupo de microcontaminantes emergentes, os chamados desreguladores endócrinos (DE) recebem atenção devido à capacidade de causar alterações no sistema endócrino dos organismos expostos, mesmo presentes em baixas concentrações (USEPA, 2010). Exemplos de DE são alguns solventes industriais, plastificantes, pesticidas, produtos de higiene pessoal, diversos fármacos e compostos naturais como alguns hormônios (Bila *et al.* 2007).

Segundo Tambosi *et al.* (2010), Kim Aga (2007) e Damstra *et al.*, (2002) a observação de efeitos como toxicidade aquática, genotoxicidade, alterações endócrinas, seleção de bactérias patogênicas resistentes, dentre outros foram comprovados em estudos realizados expondo micro-organismos e animais a fármacos e DE em laboratórios. Com isto, o aumento da contaminação de rios, lagos e de possíveis mananciais com potencial de abastecimento humano, demanda o desenvolvimento de técnicas cada vez mais eficientes para a remoção desses microcontaminantes emergentes a fim de evitar a possibilidade de ingestão de água contaminada prevenindo a saúde humana.

As estações de tratamento de água (ETA) no Brasil são, comumente, projetadas para atingirem elevadas eficiências de remoção de material particulado e dissolvido, bem como de micro-organismos patogênicos. Entretanto, o dito “tratamento convencional” ou “de ciclo completo” (coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção) empregado na maioria das ETA, não apresenta elevada eficiência na remoção destes microcontaminantes, demandando assim estudos sobre novas técnicas e processos (Yoon *et al.*, 2007 e Choi *et al.*, 2006).

Dentre as diversas técnicas de tratamento de água que podem complementar o tratamento convencional, destacam-se a adsorção em carvão ativado (CA), a filtração em membranas e os processos oxidativos avançados - POA (Klavarioti *et al.*, 2009). O CA já é utilizado em ETA para a remoção de cianotoxinas e compostos capazes de conferir odor e gosto, e é relativamente mais barato quando comparado com o uso e manutenção de membranas ou com a energia utilizada nos POA (Tambosi *et al.*, 2010). Entretanto são poucos os estudos com informações a respeito do uso de CA na remoção dos microcontaminantes de águas de abastecimento no Brasil.

Em face dos diversos efeitos que os microcontaminantes emergentes podem causar ao meio ambiente e à saúde pública, somados à limitada quantidade de dados sobre a eficiência do tratamento convencional de águas de abastecimento na remoção destes poluentes, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do tratamento por clarificação de águas naturais, associado ou não à adsorção em carvão ativado em pó (CAP), para a remoção de dez microcontaminantes orgânicos classificados como fármacos e desreguladores endócrinos.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

- ✓ Avaliar a eficiência do tratamento por clarificação complementado ou não por adsorção em carvão ativado em pó (CAP), em escala de bancada, na remoção de sulfametoxazol, trimetoprima, diclofenaco, bezafibrato, nonilfenol, bisfenol-A, etinilestradiol, estradiol, estrona e estriol adicionados em distintas águas naturais;

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Avaliar a eficiência de distintos coagulantes – cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio - e das características das águas naturais (alta e baixa turbidez) na remoção dos microcontaminantes;
- ✓ Determinar a melhor concentração de CAP aplicada, bem como o tempo de contato necessário para a remoção dos microcontaminantes nas distintas águas naturais;
- ✓ Avaliar a influência dos coagulantes citados na adsorção dos microcontaminantes pelo CAP.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Aspectos Ambientais e Toxicológicos Associados a Fármacos e Desreguladores Endócrinos**

Nas últimas décadas houve um aumento significativo no crescimento populacional e, conseqüentemente, um progresso tecnológico em todo o mundo. Diante desse avanço acelerado, uma gama de novos compostos foram disponibilizados no mercado, dentre eles se pode citar os medicamentos, cosméticos, produto de higiene, pesticidas, solventes químicos, plastificantes, entre outros. Progressivamente, o consumo desses novos produtos e de várias outras comodidades aumentaram significativamente.

Apesar dos benefícios proporcionados por estes novos produtos, existe a preocupação com o aumento da produção e, conseqüentemente, com o destino final desses compostos. Tal prudência é decorrente dos cuidados que se deve ter com a introdução no meio ambiente de alguns destes compostos, tais como, medicamentos, anti-inflamatórios e principalmente os antibióticos. Como tais contaminantes são biologicamente ativos, os mesmos apresentam riscos potenciais para o ecossistema, podendo ainda provocar danos a médio e longo prazo a saúde humana se forem descartados incorretamente (Snyder *et al.*, 2008).

Tais compostos emergentes, uma vez lançados no meio ambiente, podem alcançar mananciais que tenham capacidade de ser utilizados para abastecimento para consumo humano de forma que a ingestão de água “potável” pode se tornar uma via de exposição importante. Ainda nos anos de 1970 nos EUA, iniciaram-se os estudos voltados à detecção de compostos bioativos em diversos recursos hídricos e águas residuárias tratadas e não tratadas. Os estudos realizados na época já quantificavam em níveis traços ( $\mu\text{g/L}$  ou inferior) alguns desses compostos bioativos (Garrison *et al.*, 1976 *apud* Tambosi, 2010).

O aumento da ocorrência de poluentes emergentes nos recursos hídricos, tais como, em rios, lagos, águas subterrâneas e nos mananciais utilizados para abastecimento, tem levantado questões sobre os seus verdadeiros impactos no ambiente. Quando trata-se de quais efeitos os poluentes presentes nas águas de abastecimento provocam a saúde pública, o tema torna-se mais desafiante, uma vez que pouco se sabe sobre os efeitos do consumo a longo prazo dessas águas contaminadas mesmo com baixas concentrações dos poluentes.

Diante disso, a preocupação com a exposição a esses microcontaminantes emergentes através da ingestão da água, tem ganhado a atenção de pesquisadores e companhias de saneamento.

É válido ressaltar que os acelerados avanços de técnicas analíticas ampliaram a capacidade de detecção e quantificação de uma variedade de microcontaminantes em amostras de efluentes industriais, esgoto doméstico e águas naturais (subterrânea e superficial) (Zucato, *et al.*, 2010). Conseqüentemente, estes microcontaminantes, os quais incluem fármacos, desreguladores endócrinos (DE), plastificantes, pesticidas, cosméticos, produtos pessoais, hormônios, dentre outros, tem sido encontrados em diferentes partes do mundo em águas naturais. Esse nome dado a estes poluentes deve-se a pequena quantidade aos quais os mesmos são encontrados no meio ambiente ( $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ), associado ao potencial de contaminação que os mesmos apresentam aos organismos quando expostos mesmos a pequenas concentrações (USEPA, 2008).

Estudos relacionados à exposição aguda e crônica a diferentes fármacos, antibióticos, anti-inflamatórios e antilipêmicos, bem como aos hormônios, são encontrados na literatura. A presença desses no ambiente aquático implica elevada preocupação para o ecossistema e principalmente para a saúde humana. Entre os impactos mais preocupantes associados aos resíduos de fármacos estão a indução da resistência a antibióticos em bactérias patogênicas, a desregulação endócrina, e a genotoxicidade, que pode ser definida como a capacidade de algumas substâncias químicas produzirem alterações genéticas nos organismos expostos (WHO, 2011).

Esses fármacos e alguns produtos de higiene pessoal (do inglês PPCP - *Pharmaceutical and Personal Care Products*) são compostos químicos biologicamente ativos, pouco solúveis em água, lipofílicos, de uso interno ou externo, podendo ser administrados oralmente, topicamente (aplicação local) ou parenteralmente (por vias intravascular, intramuscular e subcutânea), em humanos e animais.

Após serem aplicadas, essas substâncias são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, e finalmente excretadas do corpo na forma original ou como metabólitos primários e secundários (Queiroz, 2010). Desta forma, uma quantidade significativa de tais substâncias originais e seus metabólitos são excretados através da urina, fezes (humanas ou animal), sendo, portanto frequentemente encontradas no esgoto doméstico e dejetos rurais.

Os desreguladores endócrinos (DE) podem ser definidos de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), como “agentes exógenos que mesmo presentes em concentrações traços possuem a capacidade de interferir na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais, que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos” (USEPA, 2010). Outros sinônimos para esses compostos são disruptores endócrinos, perturbadores endócrinos, interferentes endócrinos e agentes hormonalmente ativos (Pádua *et al.*, 2009).

Segundo Damstra *et al.*, 2002, um dos mecanismos mais prováveis de ação dos desreguladores endócrinos nos organismos são a interação com um receptor específico. Isso provoca o bloqueio da ação do hormônio pelo DE, quando o mesmo ocupa os receptores que seriam destinados especificamente ao hormônio, causando assim danos no metabolismo dos hormônios, e como consequência, a danificação do sistema nervoso central dos organismos expostos.

Alguns exemplos de DE são os pesticidas (inseticidas, herbicidas e fungicidas), metais pesados (cádmio, mercúrio, chumbo), princípios ativos de medicamentos como o etinilestradiol (EE2) - que é um hormônio sintético encontrado em pílulas anticoncepcionais -; hormônios naturais como o estradiol (E2); compostos antropogênicos como alguns plastificantes (Ex. bisfenol-A, ftalatos) e surfactantes (Ex. nonilfenol). Os subprodutos desses compostos também são considerados DE. Exemplos de subprodutos são a estrona (E1) e o estrol (E3), produzidos pela degradação dos estradióis e alquifenóis. É válido ressaltar que todos os compostos citados são muito utilizados pela população, elevando assim a probabilidade de despejo inadequado nos recursos hídricos (Bila *et al.*, 2006).

Devido à baixa e/ou relativa biodegradabilidade da maioria dos DE, os mesmos são na maioria das vezes recalcitrantes no meio ambiente. Tal característica aumenta a probabilidade dos mesmos exercerem efeitos aos organismos aquáticos, bem como à saúde humana quando estiverem presentes nas águas tratadas distribuídas para a população. Estudos recentes têm relacionado os efeitos dos DE com o potencial estrogênico dos mesmos, e o tempo de exposição com as implicações resultantes nos sistemas endócrino e reprodutivo dos organismos (Bergman *et al.*, 2012).



Diante destes aspectos, muitos grupos de pesquisa vêm investigando os efeitos negativos destes microcontaminantes, mesmo que em baixas concentrações, sobre diversos animais, tais como, pequenos organismos aquáticos - ostras (Andrew *et al.*, 2010), peixes (Young *et al.*, 2002); pequenos mamíferos como ratos (Yamasaki *et al.*, 2002) e diversos outros como artrópodes (Oetken, *et al.*, 2005), anelídeos (Brooks *et al.*, 2003), e moluscos (Duft *et al.*, 2003). Todos estes trabalhos têm como comum interesse analisar qualquer tipo de alteração provocada pela exposição dos organismos aos poluentes. Dentre tais alterações estão relatados efeitos e danos na produção de proteínas, feminização de machos, declínio na capacidade de reprodução, e até a ocorrência de óbitos e danos a descendentes (Robinson *et al.* 2003; Panter *et al.* 2000).

Alguns estudos, como os realizados por Routledge *et al.*, (1998), em que duas espécies de peixes (*Oncorhynchus mykiss* e *Rutilus rutilus*) foram expostas por 21 dias a estradiol (E2) e estrona (E1), em concentrações de 1, 10, 100ng/L. Os resultados mostraram que os machos de ambas espécies foram sensíveis ao E2 e à E1 em todas as concentrações utilizadas. Quanto à exposição de fêmeas também foram observados efeitos negativos como, diminuição do tamanho do ovo da espécie *Rutilus rutilus*. Ambos os resultados demonstram a capacidade destes DE em comprometer mesmo em baixas concentrações os organismos aquáticos.

Outros DE, como o bisfenol-A (BPA), nonilfenol (4NP) e estriol (E3), também já foram usados em estudos de exposição com animais, e diversos efeitos foram comprovados. Shioda e Wakabayashi (2000) demonstraram a capacidade do E2 (2,7 – 27ng/L) e BPA (~2,3µg/L) em afetar seus ovos, portanto afetando a capacidade de reprodução de peixes. Outros autores como Markey *et al.*, (2002) demonstraram que a exposição à BPA (20mg/kg) por um período de 11 à 17 dias a roedores, pode acarretar anomalias no sistema reprodutivo. Seguindo as mesmas tendências de estudos Flint *et al.*, (2012) confirmam que o BPA foi nocivo à pequenos organismos como, moluscos e caramujos expostos por três semanas a concentrações de 50µg/L.

Outra consequência relatada da exposição aguda ao BPA foi a dermatite de contato observada em trabalhadores que produziam compostos à base de BPA (Sanson, 2012). Outros estudos com humanos expostos ao BPA apontaram alterações no padrão do DNA e no desenvolvimento do cérebro (Wolstenholme *et al.*, 2011). Ainda outros estudos

apontaram que o BPA em elevadas concentrações (mg/L) foi sistematicamente tóxico a vários organismos aquáticos como, os peixes de água doce (*Pimephales promelas*) e de água salgada (*Menidia menidia*) (“Toxicology,” 2012). Entretanto resultados de exposição crônica a estes compostos são escassos na literatura (Bergman, *et al.*, 2012)

Em relação ao estriol, segundo a *International Agency of Research on Cancer* (IARC), não há evidências suficientes de que este DE cause carcinogenicidade em humanos. Porém, através de experimentos laboratoriais encontram-se evidências de carcinogenicidade para a exposição do estradiol e estrona em distintos animais. No entanto, evidências que comprovem carcinogenicidade de compostos derivados como o estriol são limitadas. Sendo assim, objetivando ações preventivas, a IARC passou a considerar que os estrogênios de terapia de reposição hormonal são carcinogênicos a humanos e somente devem ser utilizados sobre orientação de um profissional da área de saúde (IARC, 1999). Um estudo de monitoramento realizado em humanos apresentou dados que relacionam episódios de cânceres de mama, cervical e fígado em mulheres, que são expostas a hormônios quando fazem uso de terapia hormonal combinada (Bergman *et al.*, 2012).

Dados de monitoramento realizado pela *National Occupational Exposure Survey* indicam que a população de modo geral, pode ser exposta ao estriol em concentrações abaixo da dose terapêutica via ingestão de água potável (Hochstein *et al.*, 2012). No referido trabalho são comentados efeitos toxicológicos tais como o aparecimento de tumores em camundongos machos e fêmeas, quando os mesmos são expostos ao estriol em concentrações de 640 a 850µg/L por um período de quatro a cinco meses.

Outra importante observação feita por Hochstein *et al.*, (2012) está relacionada à alta prevalência do fenótipo feminino em populações de peixes em áreas urbanizadas. Tal fato tem sido explicado pelo descarte de estrogênios no ambiente aquático por meio de lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais tratados ou não.

Quanto aos efeitos adversos causados por exposição a medicamentos é chamada a atenção para os problemas potenciais relacionados à presença de antibióticos como sulfametoxazol e a trimetoprima em águas de abastecimento. Jones *et al.* (2005) acertam sobre o risco associado ao desenvolvimento de patógenos resistentes, ao identificarem bactérias com genes resistentes a certos antibióticos quando inoculados com águas naturais previamente contaminadas.

Miranda e Castilo (1998) investigaram a resistência de bactéria (*Aeromonas*) isolada de ambientes aquáticos e constataram que a resistência ocorreu com vários antibióticos testados, como, por exemplo, a trimetoprima na concentração 1,25µg/L e o sulfametoxazol na concentração de 23,75µg/L. Atividades inibitória de crescimento microbiano oriundas da exposição combinada do sulfametoxazol e trimetoprima foram, também, apresentadas por Eguchi *et al.* (2004), demonstrando o caráter sinérgico desses antibióticos.

É importante retratar que os efeitos acumulativos e até mesmo os sinérgicos podem ocorrer entre os fármacos e os DE, e seus metabólitos ou outras substâncias presentes no meio ambiente. Isso torna ainda mais perigoso o contato indevido dos mesmos (Bound *et al.*, 2004; Cleuvers, 2003).

Outra classe de fármacos bastante utilizados, os anti-inflamatórios como o diclofenaco (DCF), também estão frequentemente presentes nos recursos hídricos e seus efeitos na biota aquática tem sido relatados. Santos *et al.*, (2010) confirmaram que a presença do DCF em concentração de 5µg/dia provocaram alterações na casca dos ovos, no fígado, rins e guelras de peixe (*Oncorhynchus mykiss*), após exposição crônica por 28 dias.

Ensaio de toxicidade crônica realizados em trutas (*Oncorhynchus mykiss*) evidenciaram alterações citológicas no fígado, rins e brânquias após 28 dias de exposição a elevadas concentrações (1000µg/L) de DCF. Para concentração de 5000µg/L o DCF apresentou evidências de lesões renais e acumulação da droga no fígado, rins e brânquias musculares desses animais (Schwaiger *et al.*, 2004; Triebskorn *et al.*, 2004).

Os antilipêmicos também tem sido detectados em níveis traços em recursos hídricos e suas consequências são relatadas na literatura. O bezafibrato (BZF) destaca-se como um dos antilipêmicos mais utilizados no mundo (Cermola, *et al.*, 2005), e diversos são os efeitos causados por sua exposição indevida. Em estudos realizados por Quinn *et al.*, (2008) foi mostrado que o BZF em elevadas concentrações (10 - 100mg/L) é capaz de afetar significativamente a alimentação e o crescimento de alguns cnidários (*Hydra attenuata*). De acordo com esses pesquisadores, o bezafibrato pode ser classificado como prejudicial, entretanto não tóxico, mas sua nocividade não pode ser excluída devido à sua capacidade de bioacumulação.

Informações sobre níveis de distribuição atuais dos fármacos nos diferentes compartimentos ambientais indicam o impacto negativo que estes microcontaminantes

emergentes podem ter sobre os organismos vivos, ecossistemas e saúde pública. Como forma de obter algum tipo de informação a legislação dos EUA e de alguns países da Europa exigem estudos de impactos ambientais de novos medicamentos e de possíveis efeitos de exposições agudas e crônicas em animais (Santos, *et al.* 2010).

Contudo, existem dificuldades em se extrapolar dados obtidos em ensaios laboratoriais realizados com animais para os efeitos que possam ser observados em humanos. Essa dificuldade pode ser atribuída às diversas fontes de exposição e a ampla variedade de compostos com os quais é possível o contato do ser humano diariamente. Em suma, perante aos efeitos comprovados em animais e as possíveis desregulações das funções endócrinas, que culminam em efeitos desastrosos aos organismos, é destacada a necessidade de conhecer um pouco mais a respeito desses microcontaminantes emergentes. O conhecimento a fundo desta nova classe de poluentes pode levar a criação de diretrizes que previnam qualquer contato indevido dos mesmos com o meio ambiente.

### **3.2. Contaminação dos Recursos Hídricos por Microcontaminantes Emergentes**

A contaminação do meio ambiente por microcontaminantes emergentes pode ocorrer durante a aplicação e utilização de produtos, ou por meio de lançamento acidental ou indiscriminado desses no meio ambiente. Esta contaminação pode ocorrer via ar, através de emissões gasosas contaminadas (Bidleman *et al.* 1995); por resíduos sólidos descartados incorretamente (Kannan *et al.* 1995); ou através dos efluentes industriais e esgotos domésticos tratados ou *in natura* como demonstrado no documento “*State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals*”, produzido pela *United Nations Environment Programme* e *World Health Organization* – WHO (Bergman *et al.*, 2012). Nesse documento são apresentadas as principais fontes poluidoras e os efeitos causados pela exposição indevida à estes compostos emergentes.

Destacam-se neste tópico, somente as fontes de contaminação dos recursos hídricos com potencial para abastecimento de água para consumo humano, por esta ser a uma vertente desse trabalho. Entretanto, ressalta-se a elevada presença desses microcontaminantes em águas residuárias industriais e domésticas, as quais são as principais fontes de lançamentos desses microcontaminantes nos recursos hídricos. As

demais fontes de contaminação (ar e solo) devem ser concomitantemente monitoradas e tratadas para minimizarem a exposição e a contaminação do ecossistema e da população.

Os estudos pioneiros de detecção de microcontaminantes no meio ambiente são da década de 1970, quando pesquisadores norte-americanos reportaram a presença de medicamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias (Garrison *et al.*, 1976 apud Tambosi, 2010). Entretanto, o comportamento e destino dos fármacos DE e seus metabólitos no meio ambiente aquático, não são totalmente elucidados. Sabe-se que para maioria dos microcontaminantes a principal rota de entrada no ambiente seja o lançamento de esgotos domésticos, efluentes rurais e industriais em corpos receptores ou diretamente no solo (Melo *et al.*, 2009 e Damstra, *et al.*, 2002).

Vários estudos publicados nas últimas décadas mostram que o aumento das fontes de emissão de microcontaminantes emergentes é decorrente da crescente comercialização de medicamentos humanos. Os avanços nas áreas veterinárias e agrícolas também contribuem, negativamente, com lançamentos contínuos de grande variedade de produtos químicos e substâncias bioativas no meio ambiente, principalmente nos recursos hídricos (Damstra *et al.*, 2002). Contudo, diversas são as formas de acesso desses microcontaminantes aos corpos d'águas como ilustrado na Figura 3.0.

Apesar dos microcontaminantes estarem presentes no meio ambiente em concentrações traços ( $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ), alguns possuem características e propriedades que os tornam recalcitrantes do ponto de vista prático de gestão de recursos hídricos. Dessa forma, alguns compostos não são facilmente degradados no meio ambiente e podem acumular-se em determinados compartimentos como sedimentos ou serem transportados por longas distâncias a partir das suas fontes originais, se dispersando nos recursos hídricos e causando danos aos organismos eventualmente expostos (Damstra *et al.*, 2002).

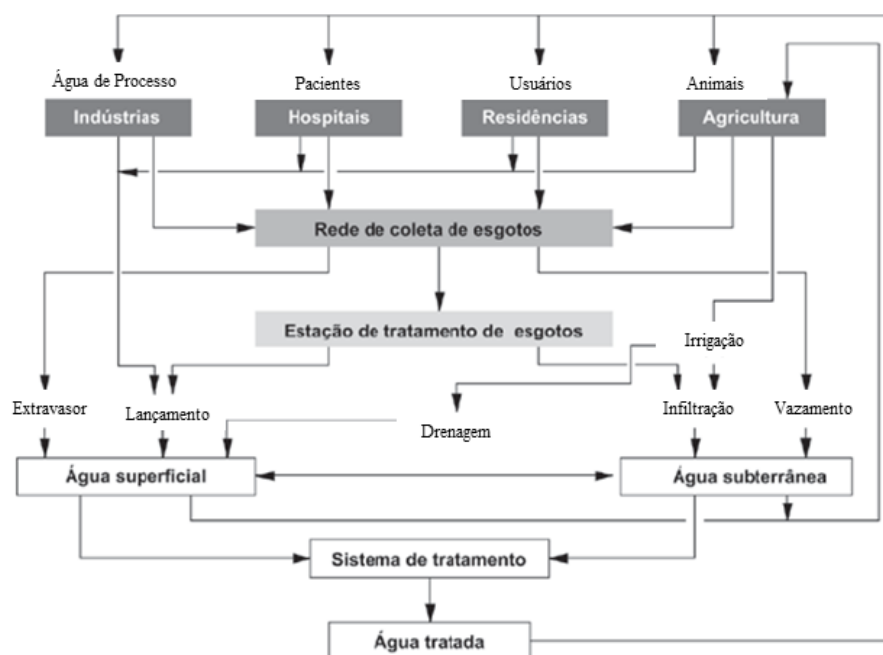


Figura 3.0 - Fontes e destinos dos fármacos e desreguladores endócrinos nos recursos hídricos (Padua *et al.*, 2009).

Devido à baixa degradação natural da maioria desses microcontaminantes no meio ambiente, é necessário conhecer algumas de suas propriedades para compreender e desenvolver possíveis mecanismos e técnicas de remoção. Dentre tais propriedades destacam-se a constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ), a qual mede a força de uma substância ácida em meio aquoso; o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) usado para estimar sua lipofilicidade; a constante de biodegradabilidade ( $K_{bio}$ ), utilizada para verificar sua biodegradação; e o coeficiente de distribuição sólido-líquido ( $K_d$ ) utilizado para estimar a adsorção do poluente em fases sólidas (ex. lodo, sedimento) (Carballa *et al.*, 2008; Clouzot *et al.*, 2008, Joss *et al.*, 2006, Laak *et al.*, 2005).

Como os fármacos e os DE estão dentro dessa classe de microcontaminantes emergentes, vários trabalhos na literatura relatam sua ocorrência em corpos d'água utilizados (superficiais ou subterrâneos) ou com potencial de serem utilizados para abastecimento para consumo humano (Huerta-Fontela *et al.*, 2011; Ort *et al.*, 2010; Benotti *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2008; Focazio *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2008 e Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008).

Alguns pesquisadores como Boyd *et al.* (2004) encontraram bisfenol-A em águas de canais pluviais nos EUA (Estado da Nova Orleães e Lusiana ) em períodos de seca e de chuva, e demonstraram que no período seco as concentrações detectadas (1,9 - 158ng/L) foram maiores do que em períodos de chuva (0,9 - 44ng/L). Ying *et al.* (2002) realizaram um trabalho de revisão no qual detectaram esteroides naturais como a estrona, estradiol e estriol, em concentrações de 70, 64, 18 e 42ng/L, respectivamente, em águas naturais.

Quanto à presença de fármacos nos recursos hídricos, os mais citados na literatura são os antibióticos e anti-inflamatórios, pois, são utilizados pela população e são considerados compostos bioativos. Em trabalhos atuais (Al-Odaini *et al.*, 2013) o diclofenaco foi detectado em águas superficiais (amostras coletadas no rio Langat - Malásia) em concentrações próximas de 300ng/L.

Trabalhos realizados em águas superficiais em diferentes países são apresentados no livro de Ternes *et al.*, (2006), os quais relatam a presença de diversos fármacos no ambiente. Na Alemanha, país no qual foram encontradas as concentrações mais elevadas foram detectados as presenças do bezafibrato, diclofenaco e o sulfametoxazol, nas concentrações de 3100, 1200, 480ng/L, respectivamente. Já na França esses mesmos fármacos foram detectados em concentrações de 430, 41 e 133ng/L, respectivamente. O país que demonstrou menor contaminação segundo o trabalho descrito foi a Áustria, apresentando apenas o bezafibrato (160ng/L) e o diclofenaco (20ng/L) em suas águas superficiais.

Em 2004, estudos realizados em águas de rios e córregos da Inglaterra por vários pesquisadores confirmaram a presença de diversos microcontaminantes emergentes, dentre eles o diclofenaco e a trimetoprima. Nestas águas inglesas Ashton *et al.* (2004), detectaram o diclofenaco em concentração de 568ng/L e a trimetoprima em concentração de 42ng/L; esses fármacos foram detectados por Thomas e Hilton (2004) em concentrações de 195 e 569ng/L, respectivamente

Sobre os estudos realizados em águas brasileiras, os trabalhos pioneiros sobre a presença de microcontaminantes emergentes foram publicados por Stumpf *et al.* (1999). Esses pesquisadores realizaram estudos no estado do Rio de Janeiro e detectaram resíduos de fármacos e DE em águas residuárias tratadas e em águas de rio. No trabalho citado foram analisadas amostras dos principais rios do Estado do Rio de Janeiro, amostras da

Região dos Lagos e das cinco maiores cidades do Estado do Rio. Nas amostras dos principais rios, os contaminantes emergentes foram detectados em concentrações menores, sendo o diclofenaco o fármaco encontrado em maior concentração (450ng/L). Em algumas amostras também foi possível verificar a presença do bezafibrato em concentrações médias de 200ng/L.

Outros pesquisadores, como Moreira, *et al.* (2009), realizaram monitoramento em águas mineiras durante um ano nos principais mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte (Vargem das Flores, Morro Redondo e Rio da Velhas). Nesse estudo foi observada a presença de alguns DE como nonilfenol, estradiol e etinilestradiol. O nonilfenol foi detectado em todas as amostras em faixa de concentração de 4 a 1200ng/L. Já o estradiol e etinilestradiol foram encontrados apenas em 15% das amostras em faixa de concentrações de 1,5 a 54ng/L, respectivamente.

Também em águas mineiras Moreira, *et al.* (2011) realizaram um monitoramento, durante oito meses, de alguns DE como estradiol (E2), etinilestradiol (EE2), bisfenol-A (BPA) e nonilfenol (4NP) no Rio das Velhas. Neste monitoramento EE2 e o E2 foram detectados em concentrações de 5,6 a 63,8ng/L, respectivamente. O BPA foi encontrado em todas as amostras em concentrações de 8,6 a 168,3ng/L e o nonilfenol, composto que apresentou concentrações mais elevadas, foi detectado na faixa de 25,9 a 1435,3ng/L. Em outro estudo brasileiro, realizado no Estado de São Paulo, Ghiselle (2006) monitorou alguns DE em águas de rios de Campinas (SP), tendo sido encontrados, estradiol (1,8 a 6,0µg/L); etinilestradiol (1,3 a 3,5µg/L); nonilfenol (1,1 a 1,8µg/L) e bisfenol-A (2,0 a 64,0µg/L) nas amostras.

Também em águas superficiais do Estado de São Paulo, Raimundo *et al.* (2007) monitoraram a presença de 14 compostos dentre fármacos e desreguladores endócrinos, em especial nos rios da bacia do Atibaia (responsável pelo abastecimento de Campinas), realizando 34 coletas em 10 pontos distintos e em condições de baixa e elevada pluviosidade. Dentre os compostos determinados com maior frequência estavam o bisfenol-A (0,139 - 11,7µg/L) e o estradiol (0,106 - 6,8µg/L), sendo o etinilestradiol (0,106 - 4,4µg/L) e o diclofenaco (0,01 - 0,115µg/L) também encontrados. Tais autores atentaram para o fato das maiores concentrações terem sido encontradas em regiões com elevada densidade populacional e durante os períodos de estiagem.



Na Tabela 3.0 são apresentados trabalhos de pesquisa e monitoramento com resultados de concentrações de microcontaminantes encontrados em diferentes águas brasileiras com potencial de a serem utilizadas para o abastecimento para consumo e em águas tratadas nas ETA. Não foram encontrados trabalhos de monitoramento para os fármacos sulfametoxazol e trimetoprima em águas brasileiras, mas a literatura internacional inclui elevado número de trabalhos destacando a presença desses antibióticos em águas naturais (Santos *et al.*,2010).

Tabela 3.0 – Concentrações, em águas brasileiras, dos fármacos e desreguladores endócrinos estudados (Continuação).

Microcontaminantes	Tipo de água	Concentração (ng/L)	Referencia
Bezafibrato (BZF)	Superficial (RJ)	< 25	Stumpf <i>et al.</i> (1999)
Diclofenaco (DCF)	Superficial (RJ)	< 10 – 60 2.000 - 6.000	Stumpf <i>et al.</i> (1999) Ghiselli (2006)
	Abastecimento (RJ)	20 - 60 < 3.200	Bila 2003 Ghiselli (2006)
	Abastecimento (SP)	160	Sodré <i>et al.</i> (2010)
Bisfenol-A (BPA)	Superficial (SP)	2.200 - 64.200 140 - 11.720	Sodré <i>et al.</i> (2010) Raimundo (2007)
	Superficial (MG)	9 -168	Moreira <i>et al.</i> (2011)
	Abastecimento (SP)	< 250 5 3.500 - 5.000	Sodré <i>et al.</i> (2010) Guimarães (2008) Ghiselli (2006)
Estrona (E1)	Superficial (SP)	27 - 40 0,3 < 16,0	Ternes <i>et al.</i> (1999) Jardim <i>et al.</i> (2011) Raimundo (2007)
	Tratada (SP)	< 1,5	Guimarães (2008)
	Abastecimento (SP)	< 110 < 610	Sodré <i>et al.</i> (2010) Raimundo (2007)
Nonilfenol (NP)	Abastecimento (MG)	26 - 1.435 44 – 1.918	Moreira <i>et al.</i> (2011) Moreira <i>et al.</i> (2009)
	Superficial (SP)	< 610	Raimundo (2007)

Tabela 3.0 – Concentrações, em águas brasileiras, dos fármacos e desreguladores endócrinos estudados (final).

Microcontaminantes	Tipo de água	Concentração (ng/L)	Referencia
Estradiol (E2)	Abastecimento (SP)	< 320	Sodré <i>et al.</i> (2010)
		2.100 - 2.600	Ghiselli (2006)
		0,0243	Guimarães (2008)
	Tratada (SP)	< 0,007	Guimarães (2008)
	Superficial (SP)	106 - 6.800	Raimundo (2007)
		1.900 - 6.000	Ghiselli (2006)
		15-21	Ternes <i>et al.</i> (1999)
		< 9,0	Bergamasco <i>et al.</i> (2011)
		<LD 216	Otomo (2010)
	Superficial (MG)	< 4 - 63	Moreira <i>et al.</i> (2010)
< 1 - 37		Moreira (2009)	
Estriol (E3)	Superficial (SP)	3,8 a 27,6	Bergamasco <i>et al.</i> (2011)
		0,30	Guimarães (2008)
	Tratada (SP)	0,62 - 0,70	Gerolin (2008)
Ethinilestradiol (EE2)	Superficial (SP)	1.300 – 3.500	Ghiselli (2006)
		1.200 - 3.500	Ghiselli (2006)
		106 – 4.300	Raimundo (2007)
		219	Otomo (2010)
	Superficial (MG)	< 5,0 - 64	Moreira <i>et al.</i> (2010)
		< 1,0 - 54	Moreira <i>et al.</i> (2009)
	Abastecimento (SP)	< 90	Sodré <i>et al.</i> (2010)
		1.600 - 1.900	Ghiselli (2006)

Diante do exposto nessa breve revisão da literatura, fica evidente a realidade da contaminação de mananciais de água de abastecimento para consumo humano. Portanto, é perceptível a necessidade de estudos que visem o desenvolvimento e aplicação de técnicas capazes de remover tais poluentes tanto de águas de abastecimento como de efluentes domésticos e industriais.

### **3.3. Principais Características e Aplicações dos Microcontaminantes Estudados**

No presente trabalho são estudados dez microcontaminantes, dos quais, quatro são fármacos e seis são classificados como desreguladores endócrinos. A escolha tanto dos fármacos quanto dos DE procurou-se estudar compostos naturais e sintéticos, de classes, funcionalidades e aplicações diferentes e de ampla.

Com relação aos fármacos, foram escolhidos dois antibióticos (sulfametoxazol e trimetoprima), um anti-inflamatório (diclofenaco) e um antilipêmico (bezafibrato).

#### ➤ Sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP)

O sulfametoxazol (SMX) e a trimetoprima (TMP) são antibióticos muito comercializados no Brasil, são usados para o tratamento de infecções provocadas por bactérias e possuem aplicações médicas semelhantes. É possível comprar os dois compostos em um único medicamento comercializado como Bactrim<sup>®</sup>, amplamente utilizado para o tratamento de infecções respiratórias, urinárias, gastrointestinais e outros. Neste medicamento, ambos os fármacos são encontrados na ordem de miligrama (400mg de SMX e 80mg de TMP) por drágea, o que evidencia a elevada probabilidade de ocorrer a presença desses antibióticos na natureza e principalmente nos recursos hídricos.

#### ➤ Diclofenaco (DCF)

O diclofenaco (DCF) é um fármaco com pronunciadas propriedades anti-inflamatória, antirreumática e analgésica, possuindo rápida absorção e baixa solubilidade.

Devido a sua ampla diversidade de aplicação, constitui um dos fármacos mais consumido no Brasil e, por conseguinte, a probabilidade de introdução no meio ambiente é elevada. O DCF pode estar na forma de um sal de potássio (K) ou de Sódio (Na). É comercializado como Voltaren<sup>®</sup> e Cataflan<sup>®</sup>. Ambos contêm 50mg do DCF, e são

utilizados pela população humana, além de serem aplicados em diversos tratamentos veterinários (Goodman e Gilman, 2006).

➤ Bezafibrato (BZF)

O bezafibrato (BZF) é um antilipêmico muito utilizado no controle dos triglicérides do sangue sendo comercializado como Bezalip<sup>®</sup> (400mg). É um fármaco pertencente à classe dos fibratos e pode ser ministrado por via oral ou injetável. Possui rápida e eficiente absorção no organismo sendo excretado predominantemente na urina. É utilizado em tratamento de pacientes com intenção de reduzir os níveis de lipídeos (colesterol), sendo recentemente indicado para o tratamento da dislipemia secundária observada em pacientes portadores da síndrome de imunodeficiência adquirida (AIDS) (Goodman e Gilman, 2006).

Com relação aos seis DE estudados, foram escolhidos um hormônio sintético (etinilestradiol), três hormônios naturais (estrona, estradiol e estriol), um surfactante (nonilfenol) e um plastificante (bisfenol-A). Utilizando-se critérios semelhantes aos da escolha dos fármacos, os DE foram selecionados em função das distintas classes e aplicações, sendo todos muito utilizados. Ressalta-se que alguns DE, como por exemplo, o etinilestradiol, estradiol, estriol e estrona são fármacos mas são utilizados como anticoncepcionais ou na terapia de reposição hormonal e, por isso são preferencialmente denominados de desreguladores endócrinos na literatura.

➤ Etinilestradiol (EE2)

O etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético utilizado como princípio ativo em pílulas anticoncepcionais (35µg/comprimido) cuja principal aplicação é na terapia de reposição e controle hormonal. O EE2 também é utilizado no tratamento de alguns tipos de carcinomas, falência ovariana e como um contraceptivo de emergência, sendo muito consumido pela população mundial (“The PubChem Project,” 2012). É encontrado nos efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) devido à sua moderada biodegradabilidade, sendo, portanto, encontrado em diversos corpos d’águas com potencial para serem utilizados no abastecimento para consumo humano (Maia e Dezotti, 2007).

➤ Estrona (E1)

A estrona (E1) é um hormônio sexual natural. De acordo com Pereira (2011), grande parte do estrógeno ovariano 17β-estradiol (E2) é desidrogenado e biotransformado

em estrona, que é o segundo estrogênio mais potente no organismo humano. A E1 é indicada para mulheres na terapia de reposição hormonal para combater sintomas de deficiência estrogênica nos períodos pré e pós-menopausa. Também é indicada para prevenir a osteoporose na pós-menopausa em mulheres para as quais não são apropriados outros medicamentos (Goodman Gilman, 2005).

Além disso, a E1 também pode ser convertida, por hidratação, a estriol (E3). Sendo assim, a estrona está presente na urina de diversas fêmeas incluindo mulheres grávidas (600µg/d), além de ser encontrada na placenta humana (“Toxnet,” 2012; Goodman Gilman, 2005 e Johnson *et al.*, 2000). Pelas razões expostas, a produção e eliminação deste composto são elevadas.

➤ Estradiol (E2)

O estradiol (E2) é um hormônio sexual natural, da classe dos estrogênios. O E2 é responsável por algumas características femininas como crescimento dos seios e epitélios reprodutivos; maturação de ossos longos e desenvolvimento das características sexuais secundárias, sendo usado na reposição hormonal na menopausa (Goodman Gilman, 2005). O E2 também tem sido utilizado no tratamento de hipoestrogenismo (“Toxnet,” 2012). Esse hormônio é biotransformado no fígado em estrona e estriol, sendo o estriol seu principal metabólito eliminado pela urina (em mulheres grávidas em torno de 259 µg/d) e fezes, o que contribui para sua detecção nos recursos hídricos (Goodman Gilman, 2005 e Johnson *et al.*, 2000).

➤ Estriol (E3)

O estriol (E3) também é considerado um hormônio natural, de ação rápida e, como tal, tem sido prescrito há vários anos como um agente terapêutico para as mulheres na pós-menopausa e mulheres com doenças urogenitais. É usado, geralmente, para o tratamento dos sintomas da menopausa como uma alternativa ao estradiol, estrona ou uma combinação dos dois. Conforme visto anteriormente, através do metabolismo do estradiol e da estrona, advindas do ovário é possível obter o E3 (Torres 2009). É eliminado pela urina, e durante a gravidez a mulher pode eliminar até 600µg/d (Johnson *et al.*, 2000). O E3 é considerado um estrogênio biologicamente potente e somado à sua elevada hidrofobicidade pode ocorrer, conseqüentemente, bioacumulação nos organismos vivos acarretando em sérios riscos (Ferreira, 2008).

➤ Nonilfenol (NP)

O 4-nonilfenol (4-NP) é o representante mais comum dos nonilfenóis (NP). Os NP são uma mistura de isômeros estruturais de fenóis substituídos por uma cadeia de nove carbonos, que são utilizados como coestabilizante em reações químicas durante a produção de plástico (plastificante), e também como monômero na produção de resinas. Além disso, o 4-NP ainda faz parte da preparação de lubrificantes, agentes surfactantes, fungicidas e antioxidantes para borracha, plásticos, detergentes e sabões (Toxnet, 2012). Desta forma, o NP pode ser introduzido no meio ambiente pelo descarte incorreto de diversos resíduos.

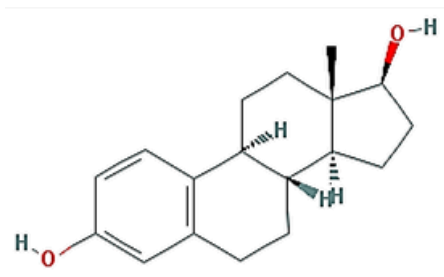
➤ Bisfenol-A (BPA)

O bisfenol-A (BPA) também é empregado como plastificante e na produção de resinas epóxi. O BPA está envolvido na produção de garrafas plásticas, em películas protetoras de alimentos, resinas de poliestireno e selantes dentários, de forma que a população está exposta a este composto por diferentes vias (Boas *et al.*, 2012). Para a USEPA - Serviço de controle ambiental dos EUA (*United State of Environmental Protection Agency*) o BPA é classificado como tóxico e, portanto, a USEPA orienta para a redução do contato com este composto, substituindo a utilização de materiais que contenham o BPA por outros que não contenham. Medidas de prevenção já foram tomadas em alguns países europeus e no Canadá. Neste último país tornou-se proibido a comercialização de mamadeiras de policarbonato (plástico transparente). Tal medida foi seguida pelo Ministério da Saúde brasileiro, visando à minimização da exposição de infantes ao BPA (Anvisa, 2011).

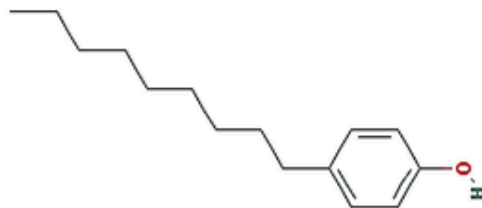
As estruturas moleculares e algumas características dos fármacos e desreguladores endócrinos estudados neste trabalho são apresentadas na Figura 3.1 e Tabela 3.1.

Figura 3.1 - Estrutura molecular dos microcontaminantes em estudo (Continua).

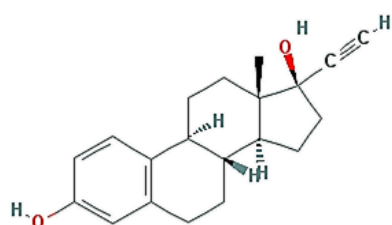
---



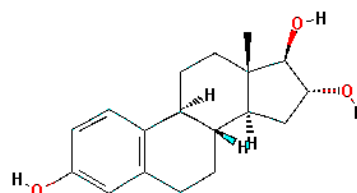
Estrona



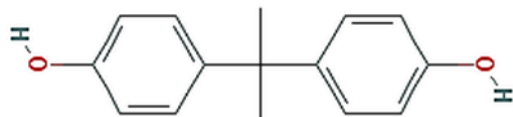
Nonilfenol



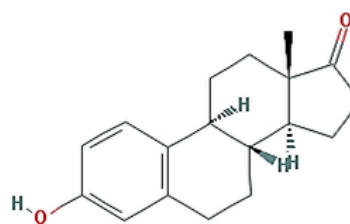
Etinilestradiol



Estriol



Bisfenol-A



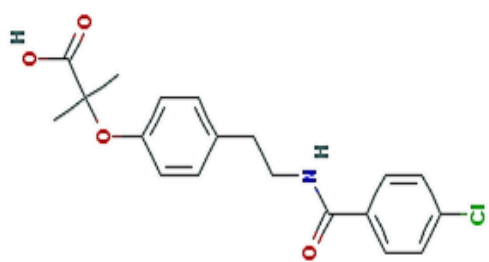
Estrona

---

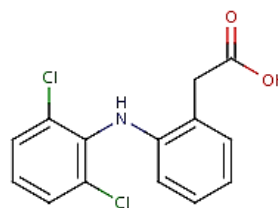


Figura 3.1 - Estrutura molecular dos microcontaminantes em estudo (Final).

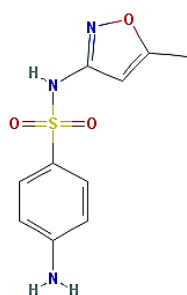
---



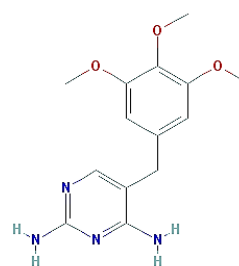
Bezafibrato



Diclofenaco



Sulfametozaxol



Trimetoprime

---

Tabela 3.1 - Informações e características dos microcontaminantes em estudo (Continuação).

Nome comum (Nome IUPAC) <sup>1</sup>	Sigla	CAS <sup>2</sup>	M.M. <sup>1</sup> (g/mol)	pK <sub>a</sub> <sup>2</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	K <sub>Bio</sub> (L/g <sub>ss.d</sub> ) <sup>1,2</sup>	K <sub>d</sub> (mL/g) <sup>1,2</sup>
Sulfametoxazol (4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl) benzenesulfonamide)	SMX	723-46-6	253,277	1,6 5,7	0,89	5.9 – 7.6	0,37 - 4,6
Trimetoprima 2,4-diamino-5-(3,4,5 trimethoxybenzyl)pyrimidine	TMP	738-70-5	290,317	7,12	0,91	ND	ND
Diclofenaco 2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino] benzeneacetic acid	DCF	15307-86-5	296,150	4,15	4,51	0,1	0,72
Bezafibrato (2-[4-[2-[(4- chlorobenzoyl)amino]ethyl]phenoxy]- 2-methylpropanoic acid)	BZF	41859-67-0	361,819	3,61	4,25	2,1 – 3,0	ND

CAS: Chemical Abstract Service; ND = Não Disponível; M.M.: massa molar; <sup>1</sup> (The PubChem Project, 2012); pK<sub>a</sub>: Constante de acidez; <sup>2</sup> (Toxnet, 2012); Log K<sub>ow</sub> Coeficiente de Partição octanol/água; K<sub>bio</sub> Constante de Biodegradabilidade; K<sub>d</sub> coeficiente de distribuição sólido-líquido.

Tabela 3.1 - Informações e características dos microcontaminantes em estudo (Continuação).

Nome Comum (Nome IUPAC) <sup>1</sup>	Sigla	CAS <sup>2</sup>	M.M. <sup>1</sup> (g/mol)	pK <sub>a</sub> <sup>2</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	K <sub>Bio</sub> (L·g <sub>SS</sub> <sup>-1</sup> ·d <sup>-1(d)</sup> ) <sup>1,2</sup>	K <sub>d</sub> (mL/g) <sup>1,2</sup>
Etinilestradiol ((8R,9S,13S,14S,17R)-17-ethynyl-13-methyl-7,8,9,11,12,14,15,16-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrene-3,17-diol)	EE2	57-63-6	296,403	10,4	3,67	7 - 9	176,2
Estrona ((8R,9S,13S,14S)-3-hydroxy-13-methyl-7,8,9,11,12,14,15,16-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one)	E1	53-16-7	270,366	10,3	2,95	200 - 300	67,7
Estradiol ((8R,9S,13S,14S,17S)-13-methyl-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-decahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,17-diol)	E2	50-28-2	272,382	10,20	4,01	550 - 950	115,8

CAS: Chemical Abstract Service; ND = Não Disponível; M.M.: massa molar; <sup>1</sup> (The PubChem Project, 2012); pK<sub>a</sub>: Constante de acidez; <sup>2</sup> (Toxnet, 2012); Log K<sub>ow</sub> Coeficiente de Partição octanol/água; K<sub>bio</sub> Constante de Biodegradabilidade; K<sub>d</sub> coeficiente de distribuição sólido-líquido.

Tabela 3.1 - Informações e características dos microcontaminantes em estudo (Final).

Nome Comum (Nome IUPAC) <sup>1</sup>	Sigla	CAS <sup>2</sup>	M.M. <sup>1</sup> (g/ mol)	pK <sub>a</sub> <sup>2</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	K <sub>Bio</sub> (L·g <sub>SS</sub> <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) (d) <sup>1,2</sup>	K <sub>d</sub> (mL/g) <sup>1,2</sup>
4-nonilfenol (4-nonylphenol)	NP	104-40-5	220,180	10,25	5,71	ND	ND
Estriol ((8R,9S,13S,14S,16R,17R)-13-methyl- 6,7,8,9,11,12,14,15,16, 17-decahydrocyclopenta [a]phenanthrene-3,16,17-triol)	E3	50-27-1	288,381	10,34	2,45	ND	8,6
Bisfenol A (4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2- yl]phenol)	BPA	80-05-7	228,286	10,20	3,32	ND	ND

CAS: Chemical Abstract Service; ND = Não Disponível; M.M.: massa molar; <sup>1</sup> (The PubChem Project, 2012); pK<sub>a</sub>: Constante de acidez; <sup>2</sup> (Toxnet, 2012); Log K<sub>ow</sub> Coeficiente de Partição octanol/água; K<sub>bio</sub> Constante de Biodegradabilidade; K<sub>d</sub> coeficiente de distribuição sólido-líquido.

Vale ressaltar que a maioria desses fármacos e desreguladores endócrinos são compostos bioativos, e que podem ser adquiridos pela população sem maiores restrições (com exceção dos antibióticos, que requerem a apresentação de receita médica, o que demonstra um avanço recente na legislação brasileira) e sem limitações de quantidades. Tal facilidade proporciona ampla utilização desses compostos pela população, acarretando maior geração de resíduos e, conseqüentemente, aumento da probabilidade de serem lançados nos recursos hídricos.

### **3.4. Tratamento de Água e Remoção de Microcontaminantes**

Até o final do século XIX, a qualidade da água para consumo humano era em geral aferida por sua aparência física. A partir do século XX, depois da ocorrência de diversos surtos de doenças de veiculação hídrica e com o avanço do conhecimento científico, tornou-se necessário o desenvolvimento de recursos técnicos e legais, que de modo objetivo, traduzissem as características que as águas deveriam apresentar para serem consideradas potáveis. Assim, a qualidade da água para consumo humano passou a ser estabelecida, como é até hoje. Essa qualidade é determinada tomando como base os valores máximos permitidos (VMP) para diversos contaminantes, ou indicadores da qualidade da água (IQA), reunidos em normas e critérios de qualidade da água ou padrões de potabilidade (Pádua et al., 2009).

As estações de tratamento de água (ETA) no Brasil foram projetadas para potabilizar as inúmeras águas naturais de diferentes mananciais, aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras do país. A potabilização dessas águas naturais para fins de consumo humano, tradicionalmente tem como função essencial adequar a água bruta aos limites físicos, químicos e biológicos estabelecidos pela norma em vigor no Brasil, tornando o efluente da estação incapaz de transmitir qualquer malefício à população abastecida (Padua *et al.*, 2009).

Atualmente vigora no Brasil a Portaria número 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Ministério da Saúde, 2011). Almejando atender as exigências desta portaria, as ETA possuem programas rotineiros de monitoramento de parâmetros químicos e biológicos, mas não de monitoramentos para os microcontaminantes emergentes. Desta

forma, a adequação da água natural aos padrões exigido pela Portaria 2914 não assegura intrinsecamente que outras substâncias como os fármacos e desreguladores endócrinos passíveis de causar danos à saúde, possam ainda estar presentes nas águas tratadas e servidas à população (Pádua *et al.*, 2009).

O tratamento convencional é o mais comumente empregado nas ETA no Brasil. Quando o mesmo é otimizado de acordo com as características das águas brutas e condições operacionais, são capazes de apresentarem resultados satisfatórios que atendem as exigências da portaria em vigor. Tal tratamento, constituído basicamente das etapas de clarificação, filtração e desinfecção, apresenta custos moderados de implantação, operação e manutenção e baixo impacto ambiental, quando comparada com outras técnicas de tratamento.

A clarificação é a primeira fase do tratamento convencional. Nesta fase ocorrem as etapas de coagulação, floculação e decantação (ou flotação em alguns poucos casos), em que o principal objetivo é a remoção dos sólidos suspensos que conferem turbidez, bem como, a remoção dos sólidos dissolvidos que provocam cor e de alguns micro-organismos. Tal fase normalmente envolve a utilização de coagulantes.

A coagulação consiste essencialmente, na desestabilização das partículas coloidais e suspensas, e é realizada pela conjunção de ações físicas e reações químicas. A adição dos coagulantes (geralmente sais de ferro ou de alumínio) faz com que esses metais dissolvam íons carregados positivamente, acarretando em fortes ligações com hidroxilas da água e liberando íons  $H^+$ , denominando-se, por isso, hidrólise. Em seguida, com a aproximação e colisão das partículas desestabilizadas, há formação dos flocos. O processo de coagulação efetua-se na unidade de mistura rápida das ETA (medidor Parshall) o qual esta presente quase na totalidade das tecnologias de tratamento (Libânio, 2010).

Diferentes mecanismos de coagulação são conhecidos em função da dose empregada do coagulante e do pH de coagulação. Os principais mecanismos são a adsorção – desestabilização, varredura, compressão da dupla camada e formação de pontes químicas. A adsorção – desestabilização (ou neutralização) ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na massa líquida formando diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas em suspensão, desestabilizando-as (Libânio, 2010).

No processo de coagulação por compressão da dupla camada, o aumento da força iônica provocada pela adição dos coagulantes ocasiona a compressão da camada difusa das partículas do meio. Os íons de carga positiva atravessam a camada compacta, reduzindo o potencial zeta e a espessura da dupla camada, permitindo a posterior aproximação das partículas. Já a formação de pontes químicas ocorre quando empregados polímeros orgânicos (longas cadeias) como auxiliares de floculação (Libânio, 2010).

O mecanismo de coagulação por varredura é o mais recorrente nas ETA. Em função das doses de coagulante e do pH de coagulação, as partículas coloidais e as suspensas são envolvidas pelo precipitado de hidróxido de ferro e/ou de alumínio fazendo com que esse mecanismo passe a predominar. Tal mecanismo conduz a doses mais elevadas, formando flocos com maior peso que sedimentam com maior facilidade nas unidades de decantação (Libânio, 2010).

Ainda ressaltando a clarificação, após a dispersão do coagulante inicia-se a formação dos flocos, que se constitui de um conjunto de fenômenos físicos, nos quais se reduz o número de partículas suspensas e coloidais presentes na massa líquida. Para tal, é fornecido maior tempo de detenção (ou de floculação) e menor gradiente de velocidade para que ocorram os choques entre as partículas anteriormente desestabilizadas pela ação do coagulante, formando os flocos que serão removidos por sedimentação ou flotação (Libânio, 2010).

Já a etapa de decantação, a qual é a última fase do tratamento por clarificação, consiste em uma operação unitária que, via de regra, são fornecidas aos flocos previamente formados, condições que permitam que os mesmos sejam depositados por ação da gravidade, objetivando diminuir o afluxo de partículas às unidades filtrantes.

Após o tratamento por clarificação inicia-se a etapa de filtração que é de grande valor na remoção de compostos dissolvidos, de micro-organismos como bactérias e protozoários, e de material indevidamente sedimentado ao longo da clarificação. Por último, completando o tratamento convencional, ocorre a fase de desinfecção, a qual possui o objetivo de inativar os micro-organismos que ainda restaram ao longo do tratamento como, por exemplo, bactérias e vírus.

Entretanto, dados da literatura internacional indicam que o tratamento convencional aplicado nas ETA em distintos países possui baixa eficiência de remoção para vários

microcontaminantes emergentes como fármacos, DE e seus metabólitos (Onesios, 2009; Westerhoff, *et al.*, 2005; Stackelberg, 2004).

Choi *et al.* (2006) demonstraram a baixa eficiência do tratamento convencional de água de alguns microcontaminantes como o nonilfenol ( $C_o = 4,50\mu\text{g/L}$ ) e Bisfenol-A ( $C_o = 1\mu\text{g/L}$ ), os quais foram removidos com eficiências inferiores a 7% em plantas piloto e ensaios de bancada em que foram aplicados distintos coagulantes como o sulfato de alumínio (dose de 50mg/L), cloreto de polialumínio (doses de 45mg/L) e sulfato de ferro (doses de 45mg/L). Adams *et al.* 2002 demonstraram que os tratamentos convencionais de água de abastecimento (em presença de 1,0mg/L de cloro livre como pós-oxidação) utilizando sulfato de alumínio e de ferro como coagulante atingiram 50% de remoção de alguns DE como sulfametoxazol, e trimetoprima em concentrações de 50 $\mu\text{g/L}$  utilizando águas naturais e destiladas.

Na Tabela 3.2 são apresentados valores de eficiência de remoção dos microcontaminantes abordados no presente trabalho em estudos no Brasil envolvendo águas naturais e laboratoriais, e diferentes técnicas de tratamento de águas. Como pode ser observado existem mais estudos de remoção para os estrogênios, principalmente o etinilestradiol, e poucos para os fármacos, não tendo sido encontrados trabalhos para o fármaco sulfametoxazol e bezafibrato. Com relação às diferentes técnicas apresentadas nessa tabela, os processos oxidativos utilizando radiação UV, ozônio e cloro apresentaram as maiores eficiências de remoção dos microcontaminantes emergentes estudados.



Tabela 3.2 - Estudos brasileiros, em águas naturais, de remoção dos microcontaminantes de interesse do presente trabalho por varias técnicas de tratamento de águas (Continuação).

Microcontaminantes	Tipo de água	Tipo de tratamento	Eficiência de remoção (%)	Condição do tratamento	Referência
Diclofenaco (DCF)	Superfície	Ozonização	> 97	[O <sub>3</sub> ] = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0mg/L [DCF] <sub>0</sub> = 0,5µM Lâmpada de .	Santos <i>et al.</i> , (2011)
Trimetoprima (TMP)	Superfície	Radiação UV	50 - 80	254nm e dose de 3.000mJ.cm <sup>-2</sup> T=20°C pH 7,5 Tempo = 30min	ADAMS <i>et al.</i> (2002)
Estrona (E1)	Abastecimento	Oxidação com cloro	99		(GEROLIN, 2008)
		Oxidação com ozônio.	97,5	[Cl <sub>2</sub> ] = 1,5mg/L; Tempo de contato = 24h; Co = 500ng/L [O <sub>3</sub> ] = 3,8mg/L Co = 100ng/L Tempo de contato 30min e 1h	(PEREIRA, 2011)
Nonilfenol (NP)	Superficial	Oxidação com ozônio.	100	[O <sub>3</sub> ] = 4mg/L Tempo de contato = 7min	Choi <i>et al.</i> , (2006)

Tabela 3.2 - Estudos brasileiros, em águas naturais, de remoção dos microcontaminantes de interesse do presente trabalho por varias técnicas de tratamento de águas (Continuação).

Microcontaminantes	Tipo de água	Tipo de tratamento	Eficiência		Referência
			de remoção (%)	Condição do tratamento	
Ethinilestradiol (EE2)	Superficial	Adsorção em carvão ativado em pó (CAP)	93,5	Tempo de contato de 4 horas. [CAP] = 5mg/L	(PERES, 2011)
		Convencional	~ 0	[SA] = 22,5mg/L	
	Abastecimento	Convencional seguido de ultrafiltração	~ 20	[SA] = 22,5mg/L e ultrafiltração	
		Convencional seguido de filtração em CAG	> 90	[SA] = 22,5mg/L e coluna de CAG	(SANTOS, 2011)
		Convencional juntamente com CAP	> 80	[SA] = 22,5mg/L e [CAP] = 10 mg/L	
Superficial	Ozonização	99,5	[O <sub>3</sub> ] = 5mg/L Tempo de contato = 2 horas	(FERREIRA, 2008)	

Tabela 3.2 - Estudos brasileiros, em águas naturais, de remoção dos microcontaminantes de interesse do presente trabalho por varias técnicas de tratamento de águas (final).

Microcontaminantes	Tipo de água	Tipo de tratamento	Eficiência		Referência
			de remoção (%)	Condição do tratamento	
Estradiol (E2)	Superficial	Adsorção em carvão ativado em pó (CAP)	90,9	[CAP] = 20mg/L Tempo de contato = 4h	(PERES, 2011)
		Ozonização	> 97	[O <sub>3</sub> ] = 1,0 a 7,5mg/L [E2] <sub>o</sub> = 10µg/L [O <sub>3</sub> ] = 1,0 a	(FERREIRA, 2008)
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		7,5mg/L [E2] <sub>o</sub> = 10µg/L	

Dentre as técnicas promissoras para a remoção dos microcontaminantes em questão destaca-se também a utilização do carvão ativado em pó, recomendada pela USEPA (2001) para remoção de microcontaminantes orgânicos de águas contaminadas.

O carvão ativado em pó (CAP) pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de matérias-primas como casca de coco, pinho, borracha dentre outras. É um adsorvente muito empregado devido ao seu baixo custo e elevada área superficial, capacitando-o a adsorver compostos dispersos em líquidos e a ser aplicado para a remoção de diversos contaminantes como compostos orgânicos, inorgânicos, aromáticos, clorados, matéria orgânica natural, sais, metais e outros (Chang et al., 2013, Baeta *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2002;).

O fenômeno de adsorção é espontâneo e envolve atrações eletrostáticas e/ou interações químicas (ex.: ligação covalente, interações de Van der Waals) que a partir do contato entre um sólido e um fluido, originando transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido (Tambosi 2008). Destaca-se como a principal vantagem do uso do carvão ativado a não geração de subproduto, entretanto vale ressaltar a geração de fase sólida como a principal desvantagem (Baêta *et al.*, 2012).

Diversos fatores podem afetar a eficiência do processo de adsorção. Alguns estão relacionados aos analitos envolvidos no processo, tais como sua estrutura molecular, solubilidade, bem como seu diâmetro molecular; ou associados à natureza do adsorvente, como o número e tamanho de poros e suas características químicas. Além destes, outros fatores relacionados ao meio reacional também podem afetar, como o pH, temperatura, tempo de contato e grau de agitação (Tambosi 2008).

O processo de adsorção classificado conforme o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, pode ser classificado em adsorção química ou física. Na adsorção química ou quimiossorção, ocorre efetivo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, fazendo com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido, através de interações químicas covalentes irreversíveis. A força das ligações químicas varia de acordo com os compostos químicos envolvidos, mas geralmente muito superior à envolvida na adsorção física (Goldin *et al.*, 2008, Yang 2003).

A adsorção física ou fisiossorção é um processo mais facilmente reversível em que a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado. Envolve, principalmente, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas (ligações mais fracas do que as covalentes) entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (Goldin *et al.*, 2008; Yang 2003).

O CA já é bem conhecido e empregado em tratamentos de efluentes industriais e de água de abastecimento, mas existem poucos estudos de aplicação na remoção dos microcontaminantes emergentes em águas naturais de abastecimento (Tambosi 2010). Os dados encontrados na literatura, a respeito da eficiência dos CA para a remoção de poluentes emergentes, são na grande maioria, de ensaios realizados com água destilada e/ou deionizada (Snyder *et al.*, 2007; Ternes *et al.*, 2002). Estes ensaios são essenciais para se determinar os parâmetros cinéticos e isotermas de adsorção, entretanto, estão distantes do real cenário encontrado na natureza, nos quais são encontrados diversos microcontaminantes misturados em águas naturais distintas.

Os trabalhos pioneiros de aplicação de CAP, para fins de tratamento de água de abastecimento, são datados de 1910 com a instalação de um filtro de carvão ativado para remoção de subprodutos do cloro na água do município de *Reading* na Inglaterra

(Masschelein, 1992). Trabalhos mais atuais são encontrados na literatura, nos quais foi utilizado CA para remoção de substâncias tóxicas e de alguns microcontaminantes (Ternes *et al.*, 2002; Heberer *et al.*, 2002). Ternes e Joss (2006) citam a utilização desse adsorvente como pós-tratamento para remoção de pesticidas e compostos causadores de gosto e odor. Tais pesquisadores também citam que a utilização do CA é adequada para a remoção de compostos com caráter apolar, pois são formadas interações hidrofóbicas entre o adsorvente e o adsorvato.

Snyder *et al.* (2007) reportam que tanto o CAP quanto o CAG são capazes de remover desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e cosméticos com eficiências de até 90% em estações de tratamento de água de abastecimento. Segundo esses pesquisadores a aplicação de CAP em suspensão em águas de abastecimento, mostra a capacidade de sorção de vários poluentes, tais como: diclofenaco (37%) ( $C_o \sim 2,4$  mg/L); etinilestradiol (75%) ( $C_o \sim 1$  mg/L) e estrona (85%) ( $C_o \sim 3$ mg/L) com tempo de contato superior a 1h. Entretanto, vale ressaltar que as concentrações dos microcontaminantes utilizadas nesse trabalho são superiores às observadas no meio ambiente.

Choi *et al.* (2006) aplicando doses variadas de carvão em pó (1 a 100mg/L) alcançaram eficiências de remoção de bisfenol-A ( $C_o = 1,05\mu\text{g/L}$ ) e nonilfenol ( $C_o = 5,02\mu\text{g/L}$ ) na faixa de 15 a 40% com tempos de contatos de 15min. Quando aplicada doses de 30mg/L de CAP, o nonilfenol foi completamente removido. Tais pesquisadores comentam que de todos os microcontaminantes estudados neste trabalho, o nonilfenol apresentou o maior valor de  $K_{ow}$  e desta forma correlacionam a sua elevada eficiência de remoção por adsorção com seu elevado valor de  $K_{ow}$ .

Westerhoff *et al.* (2005) alcançaram elevadas eficiência de remoção (97%) de estradiol, em várias concentrações iniciais, com tempo de contato de 4h e aplicação de 5mg/L de carvão ativado em pó. Segundo estes pesquisadores, os valores de eficiência de remoção foram independentes da concentração inicial de microcontaminante, sendo o tempo de contato a variável mais importante.

Chang *et al.* (2013) realizaram ensaios de adsorção do bisfenol-A ( $C_o = 7, 14, 27, 42$  e 55mg/L) em carvão ativado em pó (100mg/L) variando o tempo de contato de 10 a 100min. Tais pesquisadores concluíram que o tempo para atingir a máxima adsorção (~90%) foi de 20min, e que o aumento da concentração inicial do BPA não interferiu na

eficiência de adsorção, alegando que este aumento forneceu a força motriz necessária para vencer a resistência à transferência de massa do BPA entre as fases líquida e sólida.

Como demonstrado neste item, o emprego do CAP em ETA para a remoção dos microcontaminantes emergentes torna-se uma possível solução prática. No Brasil algumas estações de tratamento de água já utilizam o CAP ao longo do tratamento para a remoção de cianotoxinas e subprodutos decorrentes do metabolismo algal que conferem sabor e odor à água. Vale ressaltar que tal aplicação não é feita de forma contínua, mas esporádica e emergencial. Desta forma, ao se testar, neste trabalho, a adição de CAP conjuntamente à etapa de clarificação, aproxima-se as condições experimentais de bancada às condições reais.

### **3.5. Conclusões da Revisão Bibliográfica**

Avaliando-se as informações apresentadas, é possível concluir que a presença de microcontaminantes emergentes, principalmente os fármacos e a classe dos desreguladores endócrinos, em mananciais de água de abastecimento é uma realidade no Brasil e no mundo. Tal fato se deve em grande parte ao lançamento, diário, de esgotos domésticos e efluentes industriais tratados ou *in natura* em cursos d'água. É evidente a necessidade de estudo e a utilização de técnicas auxiliares, como os carvões ativados, no tratamento de água para elevar a eficiência de remoção destes microcontaminantes. A revisão da literatura permite destaca ainda o seguinte:

✓ Documento recente da Organização Mundial da Saúde - WHO (Bergman *et al.*, 2012) salienta que o sistema endócrino dos animais vertebrados possui semelhanças com o humano, de forma que a desregulação endócrina independe da espécie envolvida. Sendo assim, ao contrário de dez anos atrás (Damstra *et al.*, 2002), hoje pode-se afirmar que os efeitos adversos observados em animais selvagens também podem ocorrer em humanos se expostos a DE na concentração que causa a desregulação endócrina, principalmente se tal exposição ocorrer em uma época vulnerável (ex. durante o desenvolvimento do sistema endócrino). Infelizmente, ainda não há consenso na literatura sobre os valores de DE que causam efeito de desregulação endócrina em humanos.

✓ Em relação aos fármacos que não exibem efeitos de desregulação endócrina (Ex. sulfametoxazol, trimetoprima, diclofenaco, bezafibrato), pode-se afirmar que os

antibióticos apresentam o maior risco ainda que indireto à saúde humana, uma vez que a exposição crônica a tais microcontaminantes pode induzir resistência em bactérias patogênicas, colocando o ser humano exposto em situação vulnerável.

✓ As propriedades químicas ( $pK_a$ ,  $K_{ow}$ ,  $K_d$ ,  $K_{bio}$ ) dos desreguladores endócrinos de interesse neste trabalho (E1, E2, E3, EE2, NP, BPA) indicam, de forma geral, que tais compostos tem caráter hidrofóbico e, portanto, baixa mobilidade aquática. Apresentam tendência de se adsorverem em material particulado (ex. solo, principalmente com elevado teor de matéria orgânica, gorduras), moderada biodegradabilidade e baixa volatilidade. Por outro lado, os fármacos aqui abordados (DCF, BZF, SMX, TMP) são mais polares e, por isso, apresentam maior mobilidade aquática, com baixa tendência de sorção em material particulado, baixa tendência à volatilização, e baixa (SMX, TMP) a moderada (DCF, BZF) biodegradabilidade.

✓ Em função do contínuo aporte de tais microcontaminantes em corpos d'água pelo lançamento de esgotos (bruto e tratado), os trabalhos aqui apresentados demonstram a presença de fármacos e DE em águas superficiais brasileiras em concentrações que variam de 1,5ng/L a 12 µg/L para E1, E2, E3, EE2, DCF, BZF, SMX, TMP, e em concentrações um pouco maiores (4,0ng/L a 64.200ng/L) para NP e BPA. Embora sejam detectados com menor frequência e em concentrações menores, ou seja, tenham baixa prevalência ambiental, os hormônios (Ex. E2, EE2) apresentam elevada estrogenicidade e, por isso, também devem ser motivo de preocupação, principalmente para indivíduos com o sistema endócrino em desenvolvimento.

✓ Em relação aos processos e operações para a remoção de fármacos e DE de águas contaminadas, são poucos dados disponíveis na literatura, principalmente sobre estudos feitos com águas e em condições climáticas brasileiras. A maioria dos estudos, realizados em países desenvolvidos e de clima temperado (Ex. EUA, Canadá, Inglaterra), apontam que o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação, ou flotação, filtração e desinfecção) é limitado na remoção de fármacos e DE. Estudos de Choi *et al.* (2006) indicam que a clarificação foi praticamente ineficiente na remoção dos microcontaminantes nonilfenol e bisfenol-A, e outros estudos (Westerhoff *et al.*, 2005) indicam que a cloração, embora remova (~90%) do composto alvo (ex.: E2), não necessariamente remove a estrogenicidade da água, uma vez que pode levar à formação de

organoclorados (ex.: E2-Cl) de maior toxicidade. Em função disso, a USEPA (2001) recomenda o processo de adsorção em carvão ativado, como técnica complementar ao tratamento de água para a remoção de microcontaminantes como os fármacos e DE.

✓ Em função do exposto e da escassez de estudos brasileiros sobre a remoção de E1, E2, E3, EE2, NP, BPA, BZF, DCF, SMX e TMP de águas naturais pelo processo de clarificação associado ou não à adsorção com carvão ativado, propõe-se o desenvolvimento deste trabalho, conforme os objetivos geral e específicos detalhados no item 2.



## 4. Material e Método

### 4.1 Planejamento experimental

Neste tópico são apresentadas as etapas nas quais o trabalho foi dividido, as principais características das águas naturais utilizadas nos experimentos, bem como todo o aparato experimental e os principais reagentes utilizados. Salienta-se que uma das vertentes da pesquisa foi realizar todos os ensaios experimentais com a maior aproximação das condições reais, deparadas no dia-a-dia. Desta forma os ensaios de tratabilidade foram realizados com distintas águas naturais com elevada e baixa turbidez, simulando períodos chuvoso e de seca, respectivamente.

O trabalho foi dividido em três etapas:

- Etapa 1: Otimização do tratamento por clarificação para a remoção de turbidez nas águas naturais utilizadas de elevada e baixa turbidez;
- Etapa 2: Avaliação da eficiência do tratamento por clarificação otimizado, na etapa anterior, na remoção de dez microcontaminantes;
- Etapa 3: Avaliação da eficiência do carvão ativado em pó (CAP), aplicado antes (pré-tratamento) ou durante a etapa de coagulação na remoção dos microcontaminantes acima citados.

As águas naturais utilizadas em todos os experimentos foram coletadas em duas fontes localizadas na cidade de Ouro Preto – MG, das quais, uma água possuía baixa turbidez ( $< 5\text{uT}$ ) e outra elevada turbidez ( $> 500\text{uT}$ ). Com a mistura destas águas naturais foi possível obter uma água com os valores de turbidez adequadas ( $\sim 10\text{uT}$  e  $\sim 200\text{uT}$ ) à necessidade de cada experimento.

As duas águas de estudo foram utilizadas em ensaios de coagulação em que foram testados dois coagulantes primários (sulfato de alumínio - SA e cloreto de polialumínio - PAC). As principais características das águas de elevada e baixa turbidez podem ser observadas nas Tabelas 4.0 e 4.1, respectivamente.

Tabela 4.0 - Características da água bruta de elevada turbidez utilizada nos ensaios com SA e PAC (n = 6).

Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T.( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Alcalinidade Total (mg/L $\text{CaCO}_3$ )
193,4 $\pm 15,6$	821,8 $\pm 24,0$	10,1 $\pm 0,4$	149,3 $\pm 4,4$	21,0 $\pm 0,1$	6,71 $\pm 0,09$	20,2 $\pm 3,5$

Tabela 4.1 - Características da água bruta de baixa turbidez utilizada nos ensaios com SA e PAC (n = 6).

Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T.( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Alcalinidade Total (mg/L $\text{CaCO}_3$ )
10,4 $\pm 0,3$	131,0 $\pm 1,5$	< LQ	98,6 $\pm 1,4$	20,1 $\pm 0,1$	7,08 $\pm 0,04$	15,0 $\pm 0,6$

LQ = limite de quantificação, estimado em 5uH.

Todas as etapas experimentais foram realizadas utilizando o equipamento *Jartest* da marca Nova Ética, modelo 218-6 LDB, apresentado na Figura 4.0. Esse equipamento possui capacidade de simular, com os mesmos parâmetros, o tratamento por clarificação de águas de abastecimento usualmente empregado na maioria das estações do Brasil. Vale ressaltar que nas Etapas 2 e 3, nas quais foram introduzidos os microcontaminantes, todos os jarros de acrílico foram substituídos por jarros de vidro, evitando assim a adsorção destes compostos nas paredes ou mangueiras de coleta dos frascos e minimizando a probabilidade de erros durante os ensaios

Nos ensaios preliminares realizados em *Jartest* para avaliar a remoção de turbidez do tratamento por clarificação, os parâmetros operacionais foram definidos de acordo com as recomendações da norma NBR 12216 (ABNT, 1992). Esta norma fixa as condições exigíveis na elaboração de projeto de estação de tratamento de água destinada à produção de água potável para abastecimento público. Tais parâmetros são apresentados na Tabela 4.2. Ressalta-se que, alguns parâmetros - tempo de floculação e velocidade de

sedimentação - foram variados, conforme as necessidades dos experimentos, visando a otimização da remoção de turbidez.



Figura 4.0 - Equipamento *Jarrest* utilizado para simular o tratamento por clarificação.

Tabela 4.2 - Parâmetros operacionais utilizados no *Jarrest* para os experimentos da Etapa 1 utilizando o SA e o PAC.

Coagulação		Floculação		Sedimentação
Tempo de mistura rápida (s)	Gradiente de mistura rápida ( $s^{-1}$ )	Tempo de floculação (min)	Gradiente de floculação ( $s^{-1}$ )	Velocidade de sedimentação (cm/min)
15	$600 \pm 20$	20	$35 \pm 5$	2,0

Para realizar os testes aplicando o tratamento por clarificação foram avaliados, separadamente, dois coagulantes: Sulfato de Alumínio (SA) cuja fórmula química é  $Al_2(SO_4)_3$  comercializado com o nome de Bausan F66L e o Cloreto de Polialumínio 10/12 (PAC) cuja fórmula química é  $(Al_n(OH)_mCl_3)$ , ambos da marca Bauminas. Estes coagulantes foram escolhidos devido à sua ampla utilização nas ETA em todo Brasil, contribuindo, portanto, para aplicar os resultados da pesquisa à realidade das ETA.

Já para o acerto dos valores de pH de coagulação, de acordo com a necessidade de cada ensaio, foi utilizado como alcalinizante o hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) da marca

Miika, comercializado com o nome de Geocálcio. Após cada ensaio de tratabilidade das águas naturais, as amostras eram analisadas monitorando-se o pH de coagulação, no medidor de pH da marca *Tecnal* modelo TEC-5, e a turbidez remanescente, no turbidímetro da marca *Hack* modelo 2100Q. Para cada coagulante, a melhor dose foi sempre atrelada ao melhor pH de coagulação e tempo de coagulação.

## **4.2 Etapa 1: Avaliação do Tratamento por Clarificação para Remoção de Turbidez em Águas Naturais**

Nesta primeira etapa foi investigado o melhor cenário para remoção de turbidez de águas naturais com baixa ( $\sim 10\text{uT}$ ) e elevada ( $\sim 200\text{uT}$ ) turbidez, considerando como os melhores resultados aquelas amostras com a menor turbidez remanescente. Para tanto, nessa etapa foram variadas as doses aplicadas de cada coagulante, bem como os valores de pH de coagulação e outros parâmetros operacionais a serem detalhados. Destaca-se que essa primeira etapa foi executada sem a adição dos microcontaminantes, sendo os mesmos adicionados somente após a otimização da remoção de turbidez para cada coagulante e cada tipo de água testada (Etapa 2).

Nos ensaios utilizando água de elevada turbidez ( $\sim 200\text{uT}$ ), foi variada a dose de cada coagulante entre 20, e 70mg/L, sem a adição de alcalinizante. Tais valores foram escolhidos, pois incluem uma ampla faixa de concentração normalmente utilizada nas ETA brasileiras.

Para a etapa de coagulação, a norma NBR 12216 recomenda gradientes de mistura rápida de 700 a  $1100\text{s}^{-1}$  com tempo de mistura não superior a 5 segundos, o que resulta em GT (gradiente  $\times$  tempo de mistura) superior a 3500. Entretanto, devido às condições experimentais, a coagulação foi realizada com um gradiente de mistura rápida de  $600\text{s}^{-1}$  perdurando por 15s, resultando em um GT final de 9000. Tal valor é superior ao limite inferior estabelecido pela NBR 12216, o que garante total dispersão do coagulante, segundo a própria norma. Foi utilizado este tempo de mistura rápida, por necessidade prática de executar a introdução dos coagulantes nos jarros dos ensaios.

Após determinar a melhor condição de coagulação para cada coagulante, por meio da variável resposta ‘turbidez remanescente’, foi fixada a concentração do SA e a do PAC.

Com isso, novos experimentos foram realizados variando-se apenas o valor de pH de coagulação, de forma a resultar no menor valor de turbidez remanescente.

Determinado o melhor cenário para a coagulação (dose dos coagulantes e valor de pH de coagulação), foram realizados novos ensaios para determinar o melhor tempo de floculação. Nestes testes variou-se o tempo de floculação de 5 a 30 minutos, mantendo-se fixos os valores dos demais parâmetros dispostos na Tabela 4.2. Esses valores foram escolhidos, também, de acordo com a norma NBR 12216, a qual recomenda tempo de floculação inferior a 40 minutos, para floculadores mecânicos.

Em seguida, utilizando o melhor cenário de coagulação e de floculação, foram otimizados os testes de sedimentação variando-se apenas o tempo de sedimentação de 1 a 7 min ( $V_s = 7\text{cm/min}$  a  $1\text{cm/min}$ ), ou seja, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros da Tabela 4.2. A norma NBR 12216 preconiza que as velocidades de sedimentação devem ser inferidas pelas taxas de aplicação superficial. Desta forma, a NBR menciona valor de taxa de aplicação superficial de 25 a  $35\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{dia}$  para estações em operação contínua e com capacidade entre 1.000 e  $10.000\text{m}^3/\text{dia}$ , o que corresponde a velocidades de sedimentação entre 1,73 a 2,43cm/min.

Em seguida, utilizando apenas a melhor condição de clarificação, para cada coagulante e tipo de água ( $\sim 10\text{uT}$  e  $\sim 200\text{uT}$ ), foram então realizados novos ensaios adicionando-se dez microcontaminantes, conforme detalhamento apresentado no item 4.3 na água bruta e então realizados novos ensaios como descritos nos próximos itens, caracterizando a Etapa 2.

### **4.3 Etapa 2: Avaliação da Eficiência do Tratamento por Clarificação na Remoção dos Microcontaminantes**

Para avaliar a eficiência de remoção de fármacos e DE foram adicionados às águas de estudo dez microcontaminantes - quatro fármacos (sulfametoxazol - SMX, trimetoprima - TMP, diclofenaco - DCF e bezafibrato - BZF) e seis desreguladores endócrinos (nonilfenol - NP, bisfenol-A - BPA, etinilestradiol - EE2, estradiol - E2, estrona - E1 e estriol - E3) e realizados novos testes de clarificação nas condições otimizadas para cada coagulante e tipo de água. A concentração inicial teórica (desejada) dos fármacos e DE na água bruta foi de  $10\mu\text{g/L}$ , que embora seja um pouco maior do que a concentração

ambiental de tais contaminantes facilitava a execução dos experimentos. As águas naturais brutas (inicial) foram preparadas em erlenmeyers de vidro (6L) adicionando padrões dos dez microcontaminantes estudados. Todos esses padrões foram adquiridos da *Sigma Aldrich*<sup>®</sup> de pureza superior a 99%. Justifica-se a adição dos fármacos/DE escolhidos apenas nas condições otimizadas do tratamento por clarificação, estabelecidas para cada coagulante e tipo de água, devido ao elevado custo das análises de quantificação dos microcontaminantes.

As amostras das águas brutas e as amostras tratadas (após cada ensaio do tratamento por clarificação) eram analisadas e, portanto determinada a concentração remanescente de cada microcontaminante, o que permitia calcular a eficiência da clarificação na remoção de cada poluente. As amostras coletadas foram preparadas e analisadas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (*HPLC-MS*). Todo o processo de preparo de amostras e de análise está descrito nos itens 4.5 e 4.6, respectivamente.

Devido a maior complexidade de análise proveniente da utilização de águas naturais, foram coletadas 12 amostras de água tratada para cada tipo de água utilizada (baixa e elevada turbidez), resultando em um total de 24 amostras para cada coagulante (quatro ensaios de *Jartest*). Da mesma forma, para garantir uma maior confiabilidade dos dados, foram coletadas 12 amostras para cada tipo de água bruta utilizada.

#### **4.4 Etapa 3: Avaliação da Eficiência do Carvão Ativado em Pó (CAP) na Remoção dos Microcontaminantes**

Com o objetivo de elevar as eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados, o CAP foi aplicado juntamente ao tratamento por clarificação e como pré-tratamento. Esse adsorvente possui como matéria-prima a madeira de *Pinus* spp. e foi caracterizado utilizando a técnica de BET para a obtenção de alguns parâmetros importantes como, densidade, superfície específica e porosidade do material. Outra técnica utilizada para caracterização do material foi a análise por infravermelho (IR), o que permitiu conhecer quais são os grupos funcionais predominantes presentes na superfície do carvão. A fim de avaliar a carga formal resultante da superfície do material, ensaios para determinação do ponto de carga zero (PCZ) foram realizados.

Todas essas análises objetivaram facilitar o entendimento das possíveis interações existentes entre os microcontaminantes estudados e o material. Os procedimentos adotados para a realização de cada análise estão detalhados no trabalho de Teixeira, (2011). Os resultados de todas as análises realizadas para caracterização do material estão apresentados no Apêndice (item 9).

A aplicação do CAP foi realizada em águas naturais, somente nos melhores cenários, previamente determinados na Etapa 1 (item 4.2). Primeiramente, o CAP foi aplicado junto com o coagulante e alcalinizante, durante a mistura rápida, o que permitiu sua permanência ao longo de todo o tratamento por clarificação, como é realizado em algumas ETA que utilizam essa técnica no Brasil.

Para cada coagulante, foram adicionadas distintas massas de CAP (*Carbon Solution*<sup>®</sup>, modelo Apha W810) culminando em doses de 2,5; 5,0 e 10mg/L, em águas de baixa e elevada turbidez. Essas doses foram escolhidas com base em práticas usuais de aplicação de CAP em ETA no Brasil.

Para cada concentração de CAP foi realizado um ensaio de *Jartest* (seis amostras) e, como melhor cenário, foi considerada a dose de CAP que resultou em maior eficiência de remoção dos microcontaminantes. Ao se determinar a melhor dose de CAP, o ensaio de *Jartest* foi repetido naquela condição, de forma a gerar um total de 12 amostras, aumentando assim a confiabilidade nos resultados.

Como citado, o CAP também foi aplicado como pré-tratamento. Nestes ensaios foi aplicada sua menor dose (2,5mg/L) nas distintas águas naturais contaminadas com os microcontaminantes e variando, apenas, os tempos de contato (15, 30, 60 e 120min). Ao final desses tempos de contato as amostras eram, imediatamente, filtradas para a análise dos microcontaminantes na água tratada com o CAP. Contudo, nestes experimentos foi possível verificar a influência do tempo de contato do CAP com os microcontaminantes na eficiência de remoção. Vale salientar que neste caso não se deu continuidade ao tratamento por clarificação, uma vez que o objetivo destes últimos experimentos foi avaliar se a elevação no tempo de contato poderia aumentar as eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados e se houve competição entre o coagulante e os microcontaminantes pelos sítios de adsorção do CAP utilizado. Esses ensaios foram

realizados somente com 2,5 mg/L de CAP, pois essa dose foi a que reduziu a eficiência de remoção do maior número de microcontaminantes.

#### 4.5 Procedimentos de Preparo de Amostra

O preparo das amostras de água bruta e tratada para as análises cromatográficas visando a quantificação dos fármacos e desreguladores endócrinos foi feito conforme o esquema apresentado na Figura 4.1 Para todas as amostras foram coletados volumes de 500mL, que foram filtrados em membranas de fibra de vidro (marca *Macherey-Nagel*, modelo GF-1) de porosidade de 1,6 $\mu$ m e diâmetro de 47mm (Figura 4.2). As amostras filtradas foram então submetidas ao procedimento de extração em fase sólida (SPE), para concentração dos microcontaminantes.

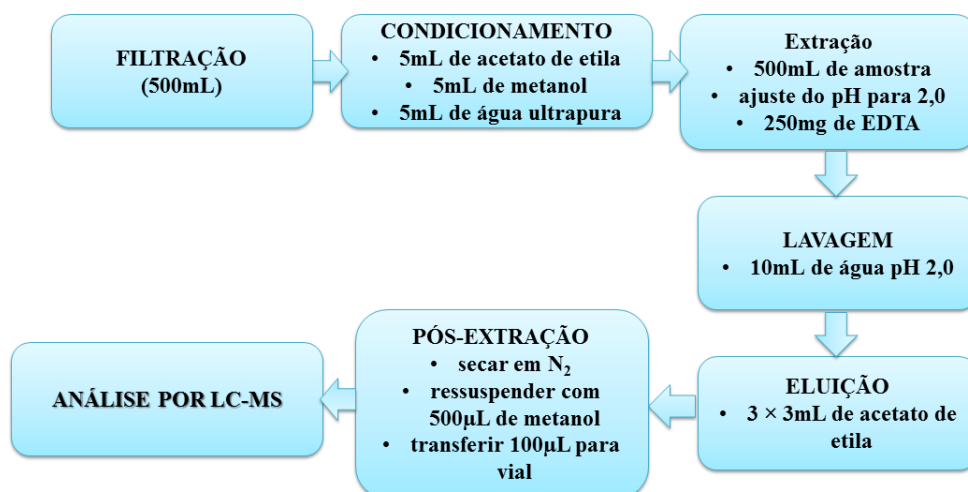


Figura 4.1 - Esquema dos procedimentos de preparo de amostra: filtração e concentração (extração, eluição, secagem), solubilização dos microcontaminantes e análise.





Figura 4.2 - Procedimento de filtragem das amostras (água bruta e água tratada).

Para a extração em fase sólida utilizou-se cartuchos *Strata-X* da *Phenomenex*<sup>®</sup>, cuja fase estacionária possuía sítios de interação com capacidade de realizar ligações do tipo  $\pi - \pi$ , ligação de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações hidrofóbicas com os microcontaminantes de interesse, conforme ilustrado na Figura 4.3.

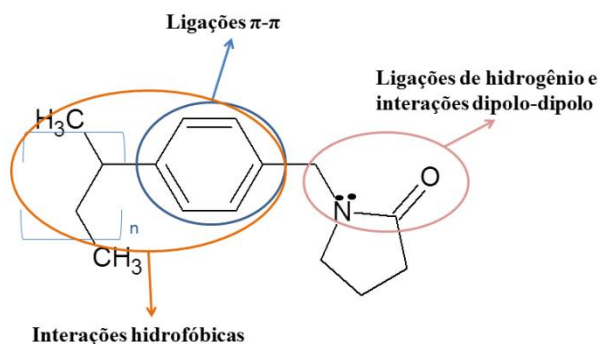


Figura 4.3 - Representação dos sítios de interação da fase estacionária do cartucho *Strata-X* (*Phenomenex*<sup>®</sup>).

A amostra era filtrada por este cartucho por pressão positiva, devido à pressurização com gás Nitrogênio (Figura 4.4), extraíndo-se da fase líquida os microcontaminantes.

A)



B)

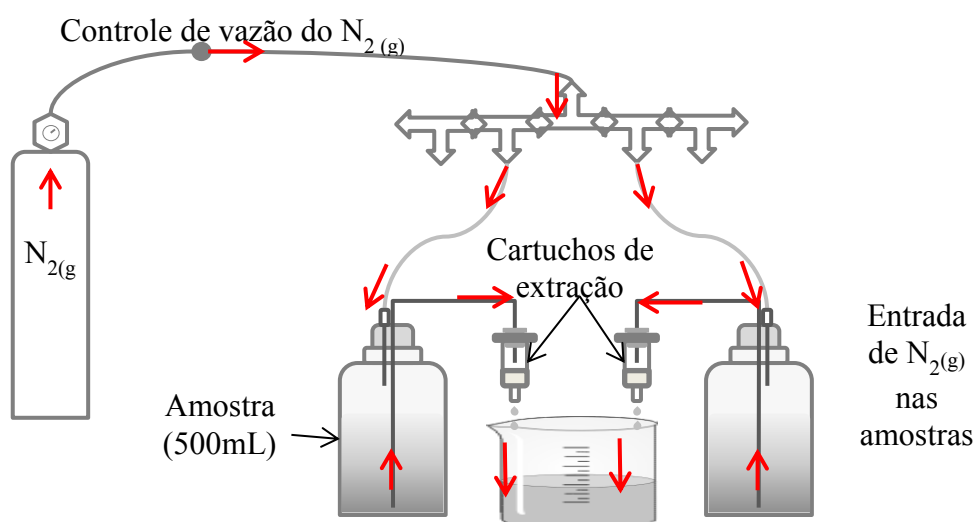


Figura 4.4 - (A) Sistema de extração de seis amostras simultâneas utilizando pressão de nitrogênio e (B) esquema de extração de duas amostras (Sanson, 2012).

Devido a maior afinidade química entre a fase sólida do cartucho de extração e os microcontaminantes, estes ficam preferencialmente retidos na fase sólida enquanto a água é filtrada pelo cartucho. Após filtrar os 500mL de amostra pelo cartucho, iniciava-se o procedimento de eluição dos microcontaminantes da fase sólida. Cada cartucho era então ‘lavado’ com 9mL (3x3mL) de acetato de etila (J. T. Backer<sup>®</sup>, grau HPLC) Tal eluição era realizada em equipamento do tipo *manifold* sobre pressão negativa, conforme mostra a Figura 4.5.



Figura 4.5 - Processo de eluição dos cartuchos de extração.

Devido à maior afinidade dos microcontaminantes pelo acetato de etila, os microcontaminantes foram eluídos da fase sólida, sendo coletados em pequenos frascos âmbar. Ao término da eluição, todo o acetato de etila (9mL) era seco com fluxo de nitrogênio gasoso, como demonstrado na Figura 4.6.



Figura 4.6 - Processo de secagem de várias amostras utilizando nitrogênio gasoso.

Ao verificar que as amostras estavam secas, eram então adicionados 500µL de metanol (J. T. Backer<sup>®</sup>, grau HPLC) para redissolver os microcontaminantes, sendo que apenas 100µL dessa solução eram injetados no equipamento de cromatografia líquida acoplado à espectrometria de massas (*HPLC-MS*) (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (*HPLC-MS*), com detalhe no compartimento de porta-amostras.

Considerando-se que foram utilizados 500mL de cada amostra na etapa de extração em fase sólida, e que ao final do procedimento de preparo os microcontaminantes estavam presentes em, apenas 500µL houve uma concentração teórica de cerca de 1000 vezes, o que possibilitou a devida quantificação no *HPLC-MS*.

#### **4.6 Análises dos Microcontaminantes (*HPLC - MS*)**

Para detecção e quantificação dos microcontaminantes escolhidos foi utilizada a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (*HPLC-MS*). O *HPLC-MS* (Shimadzu<sup>®</sup>, modelo LC /IT/TOF) utilizado em todas as análises pertence ao Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da UFOP (Figura 4.7). O método analítico de quantificação dos microcontaminantes utilizado neste trabalho foi desenvolvido e validado no mesmo laboratório por Rodrigues (2012).

#### **4.7 Análises Estatísticas**

A fim de verificar diferenças estatísticas significativas entre as eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados pelo tratamento por clarificação quando

utilizado os distintos coagulantes (SA e PAC) entre as águas de elevada e baixa turbidez utilizou-se o *software* Statistica<sup>®</sup>. Através do teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi possível observar se os resultados obtidos seguiram uma distribuição paramétrica ou não paramétrica. Quando os testes preliminares apontavam para uma distribuição normal dos dados foi feito a análise de variância ANOVA, seguida do teste de hipótese de Tuckey. Em contrapartida, para uma distribuição não paramétrica os dados foram submetidos aos testes de ANOVA Kruskal- Wallis, de Student-Newman e de Mann-Whitney. As comparações dos dados foram feitas avaliando-se os p-valor obtidos. Para p-valor menor que 0,05 a hipótese de igualdade entre os resultados comparados é rejeitada com de confiança de 95 %.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Etapa 1: Avaliação do Tratamento por Clarificação para Remoção de Turbidez

Com relação às águas naturais brutas de elevada turbidez utilizadas nos ensaios (Tabela 4.0 item 4.1) com a realização dos primeiros testes variando apenas as doses dos coagulantes e valores de pH de coagulação (Tabela 4.2 item 4.1) foram determinadas as melhores condições de coagulação para cada coagulante (SA e PAC). Na Tabela 5.0 é apresentada a melhor condição de coagulação obtida para cada coagulante.

Tabela 5.0 – Melhor condição de coagulação (dose de coagulante e pH de coagulação), turbidez remanescente e eficiência de remoção de turbidez ( $193,4 \pm 15,6$  uT).

Coagulante	Dose (mg/L)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (água decantada) (uT)	Eficiência de remoção (%)
SA	38	$7,1 \pm 0,6$	$1,50 \pm 0,81$	$98 \pm 1$
PAC	35	$7,3 \pm 0,5$	$1,81 \pm 0,70$	

Através dos ensaios experimentais concluiu-se que aplicando o SA sua melhor condição de coagulação foi alcançada com doses de 38mg/L, em pH de coagulação próximo de 7,1. Para o PAC, tais condições foram alcançadas empregando dose de 35mg/L e pH de coagulação de cerca de 7,3. Mantidas as melhores condições de coagulação partiu-se para realização dos ensaios de floculação. Para tanto fixou-se os parâmetros relacionados à sedimentação (Tabela 4.2 item 4.1). Os resultados desses ensaios de floculação estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de floculação com as condições otimizada de coagulação ( $193,4 \pm 15,6\text{uT}$ ).

Tempo de Floculação (min)	Turbidez remanescente (água decantada) (uT)	
	Ensaio com SA	Ensaio com PAC
5	4,83	1,09
10	4,50	1,02
15	2,49	1,12
20	1,45	1,78
25	1,32	2,88
30	1,09	4,57

Mesmo o PAC sendo aplicado em concentrações ligeiramente menores, o tempo necessário para formação dos flocos (5min) é bem inferior ao tempo de floculação do SA (20min), o que evidencia a melhor eficiência do PAC na remoção da turbidez nas águas estudadas. Em seguida, mantendo a melhor condição de coagulação (Tabela 5.0) e de floculação (Tabela 5.1), partiu-se para os testes de sedimentação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de sedimentação com as condições otimizada de coagulação e floculação ( $193,4 \pm 15,6 \text{ uT}$ ).

Tempo de Sedimentação (min)	Turbidez remanescente (água decantada) (uT)	
	Ensaio com SA	Ensaio com PAC
1	19,48	4,08
2	5,43	1,63
3	1,40	1,10
4	1,37	1,03
5	1,35	1,03
6	1,32	1,06
7	1,26	1,09

Os melhores resultados dos testes de sedimentação foram alcançados em 3 e 4min respectivamente para o PAC e SA. Para água de elevada turbidez foi considerada como melhor condição de sedimentação o tempo de 3,5min (intermediário), o que resulta em velocidades de sedimentação de 2cm/min e taxa de aplicação de 28,8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d. Tais parâmetros estão dentro dos recomendados pela norma NBR 12216.

Ao final desses ensaios realizados em águas de elevada turbidez e de acordo com os resultados obtidos estabeleceu-se a melhor condição experimental no tratamento por clarificação para cada coagulante em termos da menor turbidez remanescente. Todos os parâmetros avaliados e suas melhores condições alcançadas são mostrados na Tabela 5.3. Vale ressaltar que não foram apresentados os valores de eficiência de remoção de turbidez para as melhores condições alcançadas, pois, tais valores foram iguais e/ou superiores a 99%.

Tabela 5.3 - Melhor condição experimental (dose do coagulante, pH de coagulação, tempo de floculação e sedimentação), para cada coagulante (193,4 ± 15,6 uT).

Coagulante	Dose (mg/L)	pH de coagulação	Tempo de floculação (min)	Tempo de sedimentação (min)	Turbidez remanescente (uT)
SA	38	7,1 ± 0,2	20	3,5	1,40 ± 0,61
PAC	35	7,3 ± 0,3	5		1,11 ± 0,50

A Tabela 5.4 apresenta o melhor cenário de cada coagulante nos ensaios de coagulação para as águas de baixa turbidez cujas características são apresentadas na Tabela 4.1 (item 4.1) mantendo os parâmetros de floculação e sedimentação fixos (Tabela 4.2).



Tabela 5.4 - Melhor condição de coagulação (dose de coagulante e pH de coagulação), turbidez remanescente e eficiência de remoção de turbidez ( $10,4 \pm 0,3$  uT).

Tipo de coagulante	Dose (mg/L)	pH de coagulação	Turbidez Remanescente (água decantada) (uT)	Eficiência de remoção (%)
SA	15	$7,4 \pm 0,5$	$2,04 \pm 0,67$	$81 \pm 1$
PAC	4	$7,1 \pm 0,4$	$1,51 \pm 0,51$	$85 \pm 1$

Aplicando as melhores condições de coagulação para cada coagulante (Tabela 5.4), foram feitos os ensaios de floculação mantendo fixos os parâmetros de sedimentação (Tabela 4.2). Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de floculação com as condições otimizadas de coagulação ( $10,4 \pm 0,3$  uT).

Tempo de Floculação (min)	Turbidez remanescente (água decantada) (uT)	
	Ensaio com SA	Ensaio com PAC
5	9,40	2,90
10	7,13	1,06
15	1,97	1,02
20	1,83	1,00
25	1,62	1,12
30	1,41	2,09

Após mantida as melhores condições de coagulação (Tabela 5.4) e de floculação (10 min para o PAC e 15 min para o SA), os tempos de sedimentação foram variados conforme os resultados apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados dos testes de jarro com o SA e PAC para determinação dos melhores tempos de sedimentação com as condições otimizadas de coagulação e floculação ( $10,4 \pm 0,3$  uT).

Tempo de Sedimentação (min)	Turbidez remanescente (água decantada) (uT)	
	Ensaio com SA	Ensaio com PAC
1	8,88	6,27
2	6,95	3,10
3	2,78	1,60
4	2,38	1,11
5	2,40	1,12
6	2,36	1,20
7	2,09	1,27

Os melhores resultados dos testes de sedimentação foram alcançados em 3 e 4min respectivamente para o PAC e SA. Assim como feito para água de elevada turbidez, para água de baixa turbidez foi considerada como melhor condição de sedimentação o tempo de 3,5min (intermediário), o que resulta em velocidades de sedimentação de 2cm/min e taxa de aplicação de  $28,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ . Tais parâmetros estão dentro dos recomendados pela norma NBR 12216.

Ao final destes ensaios, nos quais foi utilizada a água natural de baixa turbidez, estabeleceu-se a melhor condição experimental do tratamento por clarificação para cada coagulante em termos da menor turbidez remanescente. Todos os parâmetros avaliados e suas melhores condições podem ser observados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Melhor condição experimental (dose do coagulante, pH de coagulação, tempo de floculação e sedimentação), realizados em águas de baixa turbidez

(Turbidez inicial:  $10,4 \pm 0,3$  uT).

Coagulante	Dose (mg/L)	pH de coagulação	Tempo de floculação (min)	Tempo de sedimentação (min)	Turbidez remanescente (uT)
SA	15	$7,4 \pm 0,3$	15	3,5	$2,48 \pm 0,45$
PAC	4	$7,1 \pm 0,2$	10		$1,17 \pm 0,39$

Quanto ao tempo de floculação, observou-se experimentalmente uma maior velocidade de formação dos flocos quando utilizado o PAC. Em águas com elevada turbidez, a formação dos flocos com PAC foi mais rápida, culminando em tempos de floculação menores. Já quando aplicado o SA, observou-se uma velocidade de formação dos flocos inferior, o que acarretou em tempos de floculação maiores para as águas que apresentavam maior concentração de material particulado do que para as águas de baixa turbidez. Tal fato evidencia a formação de flocos maiores e mais densos quando é utilizado o PAC como coagulante.

Já a velocidade de sedimentação não teve grandes variações para ambos os coagulantes em ambas as águas. Desta forma, fica evidente que uma devida avaliação nos principais parâmetros pertinentes à formação dos flocos durante o processo de coagulação/floculação auxiliam e favorecem a etapa de sedimentação. Sendo assim, torna-se possível trabalhar com velocidades de sedimentação superiores ao mínimo recomendado pela norma NBR 12216.

De posse das melhores condições experimentais para a remoção de turbidez pelo tratamento por clarificação, nas duas águas naturais (baixa e elevada turbidez) e para ambos os coagulantes (PAC e SA), foram adicionados os dez microcontaminantes e repetidos os ensaios nas condições consideradas ótimas (Etapa 2).

## 5.2 Etapa 2: Remoção dos Microcontaminantes pelo Tratamento por Clarificação

As Figuras 5.0 e 5.1 mostram as variações das concentrações das entradas e saídas dos tratamentos por clarificação utilizando sulfato de alumínio (SA) e cloreto de polialumínio (PAC) em condições de baixa e elevada turbidez. Não são apresentados os resultados para os microcontaminantes, trimetoprima, bezafibrato e nonilfenol em função desses não terem sido detectados nas amostras analisadas. Uma possível explicação para a não detecção desses compostos está relacionada ao preparo das soluções de padrões utilizadas. Em função das diferenças de solubilidade desses microcontaminantes, a variação da massa solúvel de tais compostos nas águas utilizadas pode ter influenciado na identificação dos mesmos. Além disso, a complexidade da matriz as quais foram preparadas as soluções padrões pode ter influenciado na identificação dos compostos.

A Figura 5.0 mostra as medianas e as variações das concentrações dos microcontaminantes estudados envolvendo os diferentes coagulantes em águas de turbidez elevada.

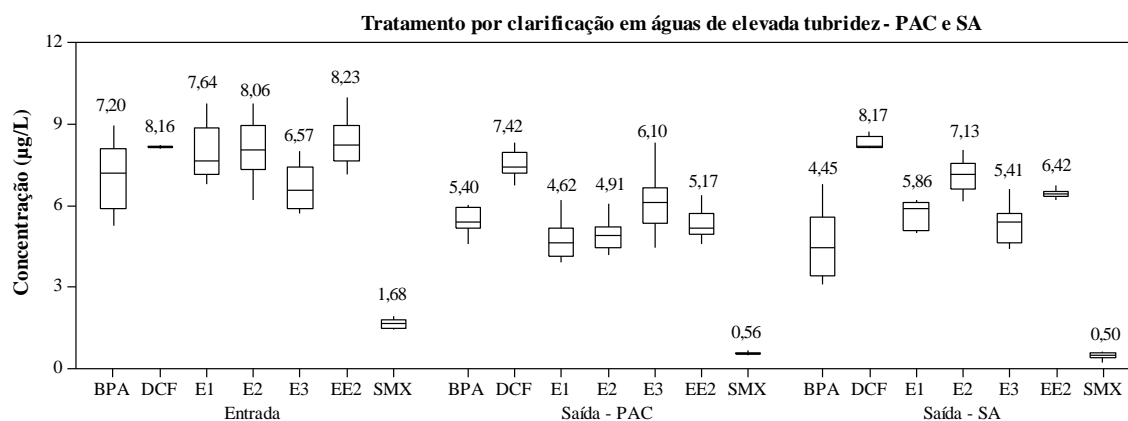


Figura 5.0 – Valores medianos e variação das concentrações dos microcontaminantes na água de elevada turbidez (entrada, n = 12) e na água decantada (saída, n = 12) no tratamento por clarificação aplicando o cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (SA).

Já a Figura 5.1 apresenta as medianas e as variações das concentrações dos microcontaminantes na água bruta de baixa turbidez e nas águas decantadas para ambos os coagulantes PAC e SA.

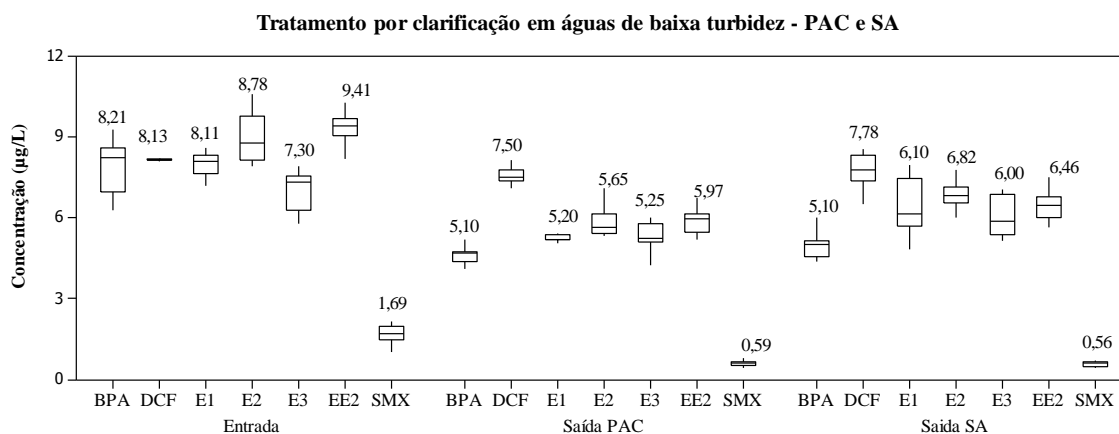


Figura 5.1 – Valores médios e variação das concentrações dos microcontaminantes na água de baixa turbidez (entrada, n = 12) e na água decantada (saída, n = 12) após tratamento por clarificação aplicando o cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (SA).

Os valores de eficiência de remoção dos microcontaminantes (Figura 5.2) foram calculados a partir dos dados apresentados nas Figuras 5.0 e 5.1. Os resultados estatísticos apresentados na Tabela 5.8, subsidiados pelos resultados demonstrados na Figura 5.2, confirmam que o PAC foi significativamente mais eficiente na remoção dos microcontaminantes DCF, E1, E2 e EE2 quando comparado às eficiências observadas para o SA em águas de elevada turbidez. Para o SA foi possível perceber eficiências significativamente maiores na remoção dos microcontaminantes BPA, E3 e SMX (Figura 5.2).

Tabela 5.8 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de médias de remoção de microcontaminantes utilizando PAC e SA no tratamento por clarificação de águas de elevada e baixa turbidez ( $\alpha = 0,05$ ).

Comparação	Microcontaminantes						
	BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
PAC x SA - BT	0,2000	0,7876	<b>0,0062</b>	<b>0,0290</b>	<b>0,0198</b>	<b>0,0464</b>	0,3876
PAC x SA - ET	<b>0,0417</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0100</b>	<b>0,0100</b>	<b>0,0496</b>	<b>0,0100</b>	<b>0,0380</b>
PAC (BT) x PAC (ET)	<b>0,0003</b>	0,8390	<b>0,0316</b>	0,2766	<b>0,0005</b>	0,7717	0,6798
SA (BT) x SA (ET)	0,9533	<b>0,0326</b>	0,2011	<b>0,0005</b>	0,3697	<b>0,0111</b>	0,2868

BT = Baixa turbidez; ET = Elevada turbidez; SA = Sulfato de Alumínio; PAC = Cloreto de Polialumínio. Valores em negrito indicam diferenças significativas entre os coagulantes.

As análises estatísticas apresentadas na Tabela 5.8 juntamente com os exibidos nas Figuras 5.1 e 5.2 permitem concluir que nas águas de baixa turbidez o tratamento por clarificação aplicando o PAC foi significativamente mais eficiente na remoção dos microcontaminantes E1, E2, E3 e EE2 quando comparado aos observados para o SA. Tal coagulante, na mesma água de baixa turbidez, apresentou aparentemente melhor desempenho para o BPA, no entanto isso não foi confirmado pelos testes estatísticos. Para os demais compostos (SMX e DCF) não foram observadas diferenças significativas nas eficiências de remoção na atuação dos diferentes coagulantes.

Ainda comparando estatisticamente as eficiências de remoção dos microcontaminantes quando aplicado o PAC nas distintas águas (Tabela 5.8) e observando a Figura 5.2, é possível perceber que o BPA e E3 foram significativamente mais bem removidos nas águas de baixa turbidez. Já para a E1 observou-se remoções significativamente maiores nas águas de elevada turbidez. Para os demais compostos, as características das águas utilizadas não afetaram significativamente as suas eficiências de remoção pelo tratamento por clarificação.

Quando comparadas as eficiências de remoção dos microcontaminantes aplicando o SA nas diferentes águas (Tabela 5.8) e observando a Figura 5.2, é possível concluir que os microcontaminantes DCF, E2 e EE2 foram significativamente mais removidos nas águas de baixa turbidez quando comparado com as de alta turbidez. Para os demais compostos não foram observadas diferenças significativas nas eficiências de remoção nas distintas águas.

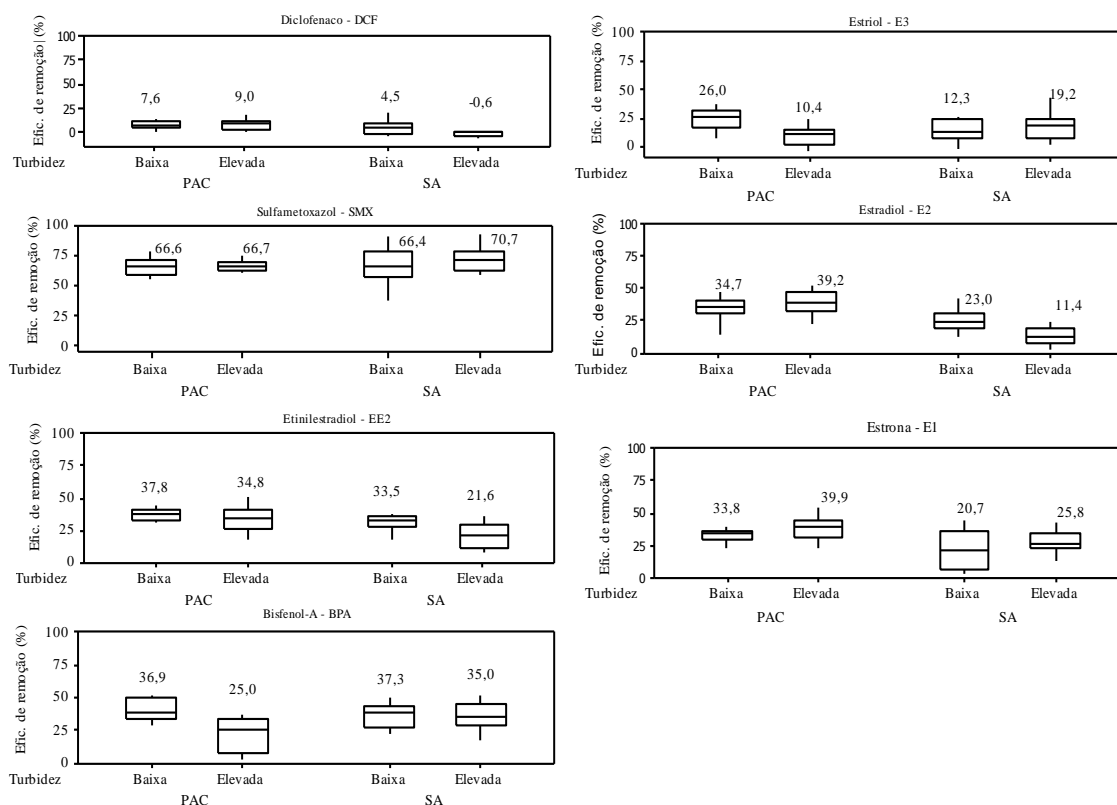


Figura 5.2 – Valores medianos e variação das eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados pelo tratamento por clarificação para as águas de elevada e baixa turbidez aplicando os coagulantes (SA e PAC).

Os valores de eficiência de remoção obtidos neste trabalho no processo de clarificação são condizentes com os valores encontrados na literatura. Westerhoff *et al.* (2005) observaram valores de eficiência de remoção inferiores a 25% para alguns fármacos como o diclofenaco e valores em torno de 30% para alguns desreguladores endócrinos como estradiol, estrona, etinilestradiol e estriol. Durante os experimentos esses autores avaliaram a influência de distintos coagulantes em águas superficiais (SA, PAC e cloreto férrico). Já outros autores como Chen *et al.* (2007), também por meio de clarificação e coagulação convencional utilizando SA (5mg/L), obtiveram remoção de 30 a 50% para alguns hormônios como o estradiol e estrona em águas naturais. Choi *et al.* (2006), aplicando o tratamento por clarificação (45mg/L de PAC) em águas naturais, obtiveram eficiências de remoção de no máximo 7% para o BPA.

Sendo assim, avaliando os resultados obtidos neste estudo e comparando os mesmos com a literatura é possível dizer que a aplicação do PAC é mais satisfatória

quando comparado ao uso do SA, levando em consideração o número de microcontaminantes removidos em ambas as águas. A aplicação do PAC mostrou-se mais vantajosa para a remoção dos microcontaminantes E1, E2 e EE2 em ambas as águas. Já o SA apresentou melhor desempenho para o E3, SMX e o BPA somente em águas de elevadas turbidez.

Além das vantagens citadas anteriormente para a utilização do PAC, o mesmo requer menor dose e tempo de floculação quando comparado ao SA. Mesmo sabendo do maior custo do PAC a utilização do mesmo mediante aos argumentos apresentados anteriormente, passa a ser mais vantajosa, visto que é conhecido que o custo de produtos químicos na operação de uma ETA implica pequenas diferenças no custo final da água tratada.

Uma possível hipótese para explicar os maiores valores de eficiência de remoção para a maioria dos microcontaminantes estudados na presença do PAC é o mecanismo de formação dos flocos. Sabe-se que a eficiência da etapa de coagulação depende da formação de espécies carregadas positivamente. Tais espécies são responsáveis por promoverem a desestabilização das partículas garantindo a formação dos flocos. Alguns autores como Zouboulis *et al.* (2008), afirmam que o processo de geração das espécies carregadas positivamente como  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ ;  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ;  $\text{Al}_3(\text{OH})_2^{5+}$  e  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  (ou “ $\text{Al}_{13}$ ”) no meio são usualmente formadas durante o processo de hidrólise do sulfato de alumínio. Entretanto, tal autor afirma que o cloreto de polialumínio já contém espécies positivas altamente carregadas, tais como o “ $\text{Al}_{13}$ ” em alta concentração. Sendo assim não fica caracterizada sua dependência pela etapa de hidrólise. Zouboulis *et al.* (2008) afirmam ainda que na presença de PAC o tamanho e velocidade de formação dos flocos são maiores que os observados para o SA.

De acordo com tais informações é válido inferir que os maiores valores de eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados utilizando o PAC são justificados pelas melhores condições de formação de seus flocos. Sabe-se que, muito provavelmente os processos de remoção dos microcontaminantes estejam atrelados ao mecanismo de adsorção dos mesmos aos flocos formados. Caso o mecanismo de remoção predominante seja à adsorção, possivelmente a mesma seja devido a interações químicas para maioria dos microcontaminantes estudados. A fundamentação de tal hipótese pode ser



sustentada ao analisar os valores de PCZ (Figura 5.3) dos lodos gerados por ambos os coagulantes.

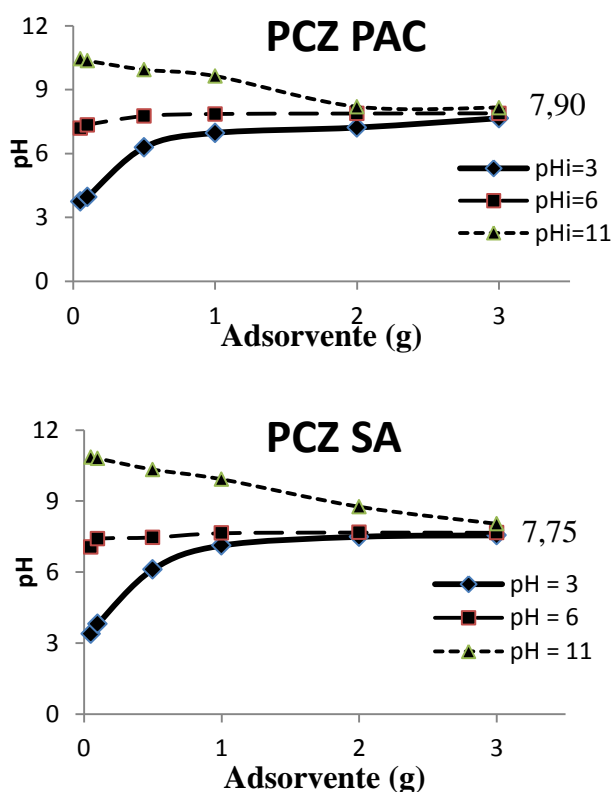


Figura 5.3 - Curva de determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o lodo gerado pelo Cloreto de Polialumínio (PAC) e para o Sulfato de Alumínio (SA).

Os valores de PCZ do lodo gerado com ambos os coagulantes (PCZ = 7,90 para PAC e PCZ = 7,75 para SA) foram superiores ao pH de coagulação, indicando que as cargas superficiais dos flocos de lodo nas condições de trabalho eram ligeiramente positivas. Como os valores de pKa de cinco (E1, E2, E3, EE2 e BPA) dos sete microcontaminantes analisados apresentam valores superiores ao pH de coagulação, os mesmos encontram-se predominantemente na forma molecular (não ionizada). Sendo assim, quaisquer possibilidades de interações eletrostáticas entre os desreguladores endócrinos e os lodos gerados ficam limitadas.

Já para dois dos fármacos estudados, SMX e DCF, os valores de pKa são inferiores ao pH de trabalho, indicando que os mesmos tem caráter ácido e encontram-se na forma desprotonada, ou seja, apresentam carga negativa em solução. Tal comportamento fortalece

a hipótese da predominância de interações eletrostáticas entre esses dois microcontaminantes e o lodo gerado na etapa de clarificação convencional. A possível adsorção por interação eletrostática existente entre o SMX e os lodos gerados, pode explicar os elevados valores de eficiência de remoção encontrados para esse microcontaminante. Seguindo este raciocínio seria coerente esperar elevados valores de eficiência de remoção para o DCF, o que não foi observado experimentalmente.

Uma explicação plausível para tal diferença na remoção destes dois fármacos seria a diferença de carga existente entre eles. Analisando as estruturas moleculares de ambos microcontaminantes (Figura 3.1, item 3.3) é possível perceber que o SMX contém dois hidrogênios ácidos, sendo o primeiro com  $pK_{a1} = 1,6$  e o segundo com  $pK_{a2} = 5,7$ . Desta forma, no pH de coagulação o SMX apresenta duas cargas negativas, o que garante uma interação eletrostática mais efetiva com o lodo carregado positivamente. Já o DCF apresenta somente um hidrogênio ácido, com  $pK_{a1} = 4,15$ , o que confere ao mesmo somente uma carga negativa no pH de trabalho. Essas diferenças possivelmente sejam as principais responsáveis pela maior eficiência de remoção do SMX.

No caso dos hormônios (E1, E2, E3, EE2) e do bisfenol-A (BPA), que foram moderadamente (10 a 40%) removidos pelo processo de clarificação, pode-se hipotetizar que o mecanismo de remoção ocorreu devido à interação do tipo “ $\pi$  stacking” (empilhamento por interações  $\pi$ ) entre os anéis aromáticos - que tem caráter negativo devido a elevada densidade eletrônica no centro do anel - dos desreguladores endócrinos e o lodo carregado positivamente (devido às espécies hidrolisadas de alumínio). Tal mecanismo tem sido citado na literatura (Harris *et al.*, 2001; Yang, 2003) para explicar a remoção de benzeno, corantes e outras moléculas orgânicas aromáticas em argilas (ex. caulinita) e óxidos (ex. alumina) que contém alumínio.

### **5.3 Etapa 3: Avaliação da Eficiência do Carvão Ativado em Pó (CAP) na Remoção dos Microcontaminantes**

Nesta etapa foi possível avaliar as eficiências de remoção dos microcontaminantes ao adicionar-se doses variadas (2,5mg/L; 5,0mg/L e 10mg/L) de carvão ativado em pó (CAP) no tratamento por clarificação utilizando o PAC e SA nas águas de elevada e baixa turbidez.

Na Figura 5.4 é possível observar as variações das concentrações dos microcontaminantes nas amostras de entrada e saída quando utilizado o CAP como adsorvente em diferentes doses. Tal figura apresenta os resultados utilizando o PAC como coagulante em águas de baixa e elevada turbidez.

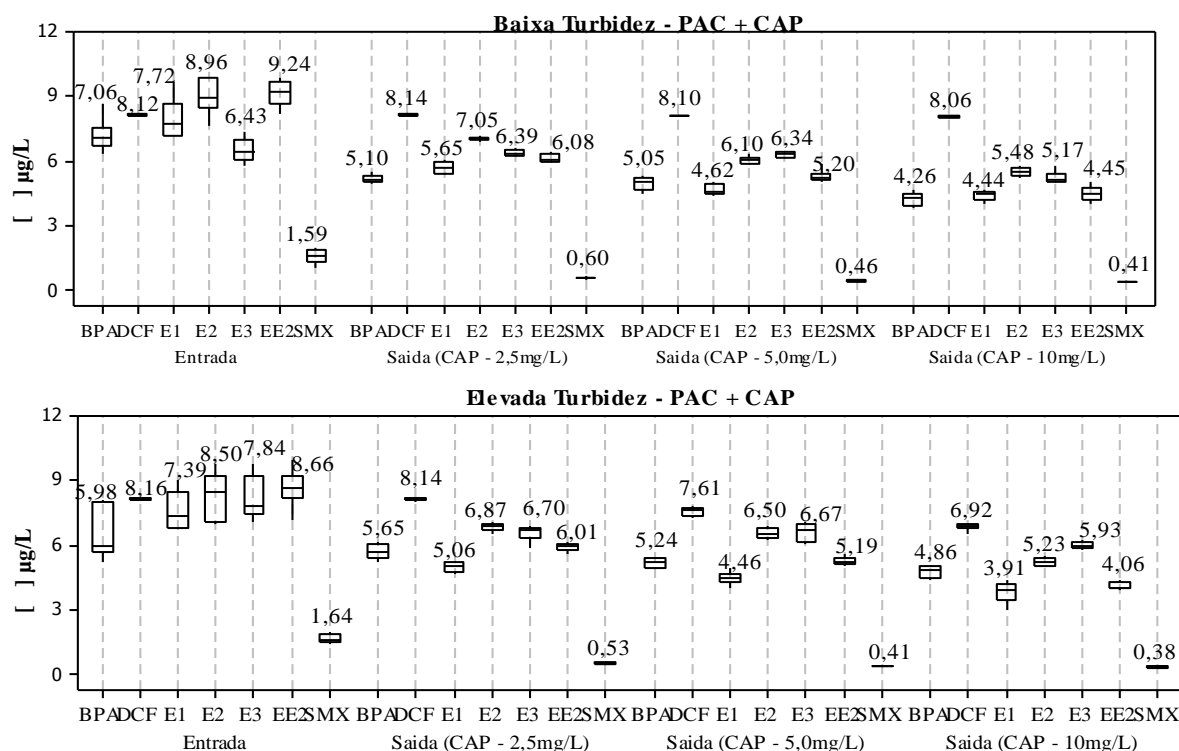


Figura 5.4 – Valores medianos e variações das concentrações dos microcontaminantes nas águas de baixa e elevada turbidez (entrada, n = 6) e nas águas decantada (saída, n = 6), aplicando o carvão ativado em pó (CAP) juntamente com o PAC.

Os resultados apresentados na Figura 5.4 demonstram à tendência de redução da concentração dos microcontaminantes estudados na água decantada (saída) com o aumento da dose do CAP. Os valores das eficiências de remoção (Figura 5.5) foram calculados a partir dos valores das concentrações apresentados na Figura 5.4. Já a Tabela 5.9 permite verificar as variações nas eficiências de remoção obtidas entre os ensaios de clarificação e os com aplicação do CAP simultaneamente como adsorvente.

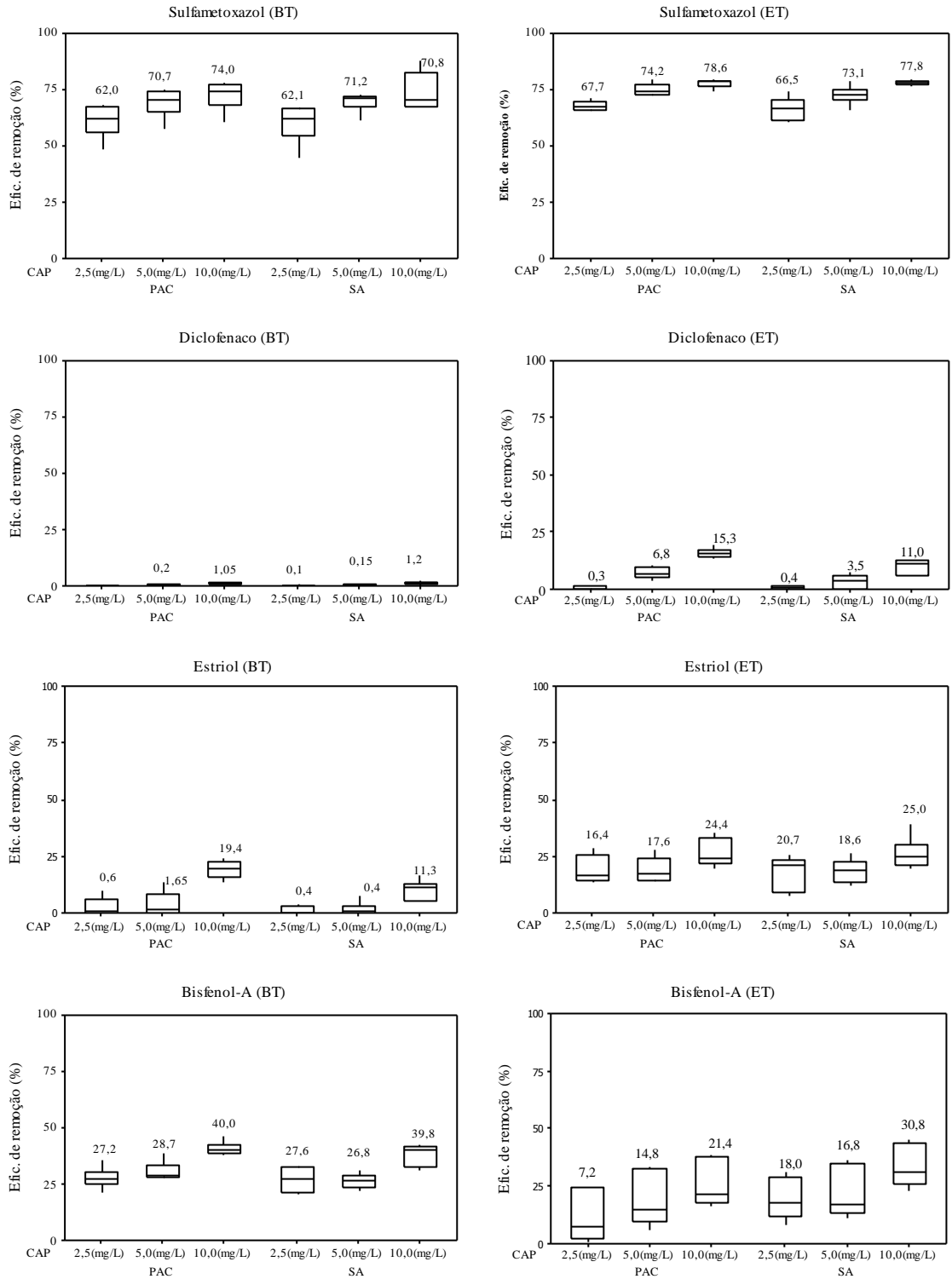


Figura 5.5 – Valores medianos e variações das eficiências medianas de remoção dos microcontaminantes aplicando-se os coagulantes (SA ou PAC), juntamente com o CAP no tratamento por clarificação nas águas de elevada (ET) e baixa turbidez (BT) (Continuação).

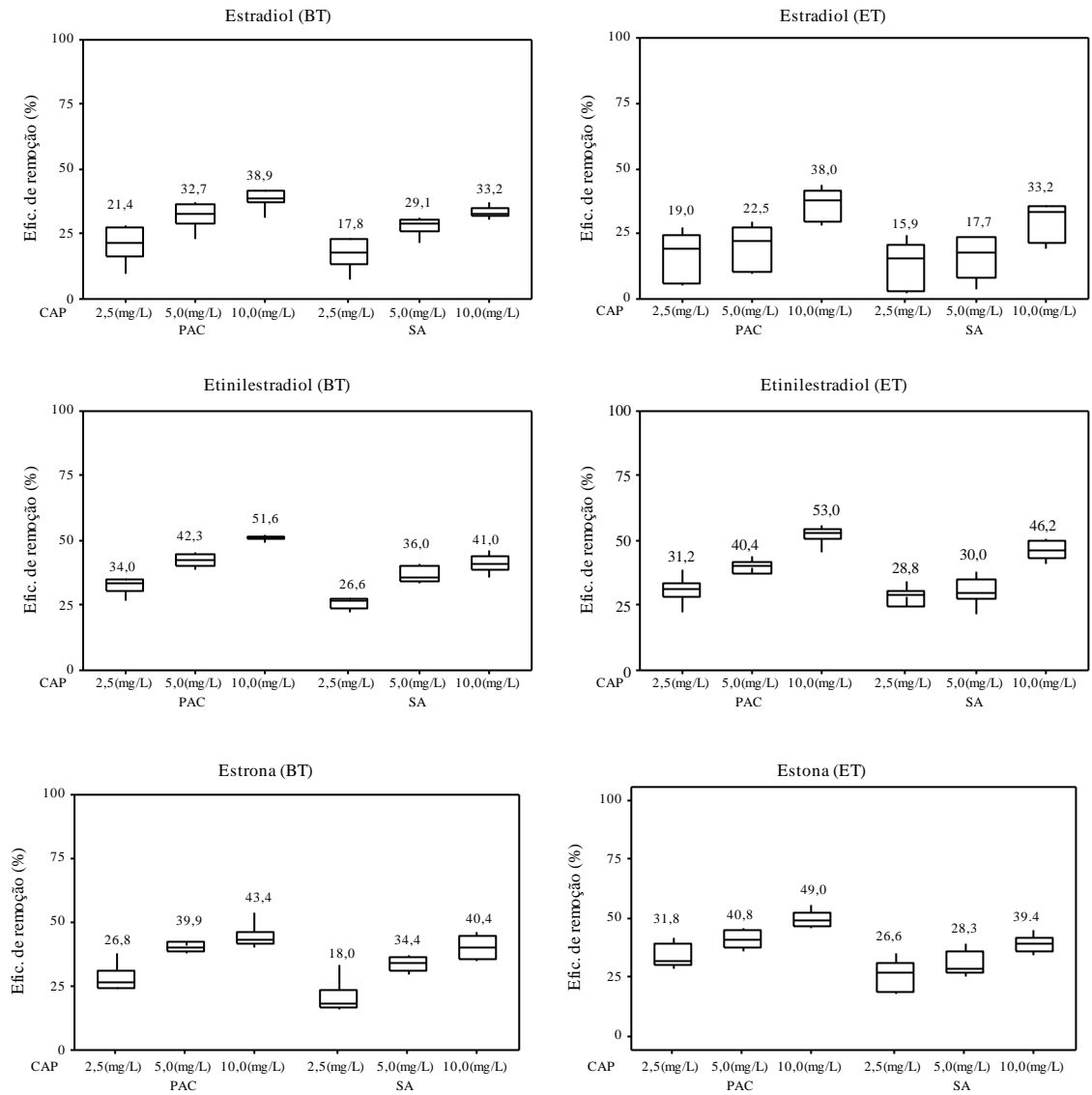


Figura 5.5 – Valores medianos e variações das eficiências medianas de remoção dos microcontaminantes aplicando-se os coagulantes (SA ou PAC), juntamente com o CAP no tratamento por clarificação nas águas de elevada (ET) e baixa turbidez (BT) (Final).

Tabela 5.9 - Valores de eficiência de remoção mediana (%) dos microcontaminantes estudados pelo processo de clarificação usando PAC como coagulante na ausência e presença de carvão ativado em pó (CAP).

Água Bruta	Tratamento	BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
Baixa Turbidez	Clarificação	36,9 (±8,3)	7,6 (±6,4)	33,8 (±4,8)	34,7 (±9,3)	26,0 (±10)	37,8 (±7,5)	66,6 (±10,5)
	Clarificação + CAP (2,5mg/L)	27,2 (±4,6)	0,0 (±0,2)	26,8 (±5,1)	21,4 (±6,7)	0,6 (±6,5)	34,0 (±3,2)	62,0 (±7,3)
	Clarificação + CAP (5,0mg/L)	28,7 (±4,0)	0,2 (±0,2)	39,9 (±3,8)	32,7 (±5,1)	1,65 (±7,2)	42,3 (±2,4)	70,7 (±6,4)
	Clarificação + CAP (10mg/L)	40,0 (±2,9)	1,05 (±0,3)	43,4 (±4,7)	38,9 (±3,8)	19,4 (±4,1)	51,6 (±1,0)	74,0 (±6,5)
	Clarificação	25,0 (±12,6)	9,0 (±5,5)	39,9 (±9,3)	39,2 (±9,7)	10,4 (±8,2)	34,8 (±10,3)	66,7 (±4,5)
	Clarificação + CAP (2,5mg/L)	7,2 (±10,6)	0,3 (±0,6)	31,8 (±5,2)	19,0 (±9,2)	16,4 (±6,3)	31,2 (±5,3)	67,7 (±2,1)
Elevada Turbidez	Clarificação + CAP (5,0mg/L)	14,8 (±11,4)	6,8 (±2,4)	40,8 (±3,9)	22,5 (±8,4)	17,6 (±5,4)	40,4 (±4,6)	74,2 (±2,8)
	Clarificação + CAP (10mg/L)	21,4 (±9,9)	15,3 (±2,1)	49,0 (±3,6)	38,0 (±6,3)	24,4 (±6,2)	53,0 (±3,5)	78,6 (±1,9)

Analisando os resultados da Tabela 5.9 é possível perceber que ao aplicar 2,5 mg/L de CAP em águas de baixa turbidez houve uma redução na eficiência de remoção para todos os microcontaminantes quando comparados aos resultados obtidos pelo tratamento por clarificação convencional utilizando o PAC. Tal comportamento também foi observado para os microcontaminantes (BPA, DCF, E2 e E3), quando aplicado a dose de 5mg/L de CAP na mesma água. Para a aplicação de 10mg/L de CAP também foi observada uma redução na eficiência de remoção do DCF e E3.

A Tabela 5.9 ainda mostra que nas águas de elevada turbidez também houve a diminuição das eficiências de remoção da maioria dos microcontaminantes (exceto o E3) ao adicionar 2,5mg/L de CAP. Tal comportamento também foi observado para o BPA, DCF, E2, quando aplicado 5mg/L de CAP. Já para a dose de 10mg/L de CAP somente percebeu-se a redução para o BPA e E2.

Como a dose que levou ao aumento na eficiência de remoção (em relação ao processo de clarificação) para um maior número de microcontaminantes foi a de 10mg/L de CAP, optou-se por realizar uma avaliação estatística dos resultados obtidos nessa condição. Os resultados dos testes estatísticos apresentados na Tabela 5.10 referem-se aos ensaios realizados com o coagulante PAC em águas de baixa e elevada turbidez.

Tabela 5.10 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de remoção de microcontaminantes para os experimentos realizados na ausência e presença de 10mg/L de CAP utilizando o PAC como coagulante.

Comparação	Microcontaminantes						
	BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
(PAC BT) x (CAP + PAC BT)	<b>0,012</b>	<b>0,019</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,742
(PAC ET) x (CAP + PAC ET)	0,692	<b>0,001</b>	0,061	<b>0,618</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,001

BT = Baixa turbidez; ET = Elevada turbidez; PAC = Cloreto de Polialumínio; CAP = Carvão Ativado em Pó (10mg/L). Valores em negrito indicam diferenças significativas entre os coagulantes.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.10 e os já discutidos anteriormente, é possível inferir que na água de baixa turbidez estudada houve aumento significativo nas remoções do BPA, E1, E2 e EE2 quando aplicado 10mg/L de CAP. Já nas águas de elevada turbidez somente foram observados aumentos significativos nas eficiências de remoção do DCF, E3 e EE2.

Outra observação pertinente é a influência da dose do CAP nas eficiências de remoção dos microcontaminantes quando aplicado o PAC como coagulante. A Tabela 5.11 apresenta os resultados das análises estatísticas que comprovam tal influência. Quando se avalia o aumento da massa de CAP de 2,5mg/L para 5mg/L nas águas de elevada turbidez percebe-se um aumento significativo (p-valor < 0,05) para E1 e E2. Já com a variação da dose do adsorvente de 5mg/L para 10mg/L observou-se o aumento significativo para BPA e E3. Para a maior variação da dose de CAP (2,5mg/L para 10mg/L) verificou-se um aumento significativo na eficiência de remoção para todos os microcontaminantes. Sendo assim, fica evidente a influência da dose do adsorvente no bom desempenho do tratamento nas águas de elevada turbidez.

Na água de baixa turbidez utilizando o mesmo coagulante observou-se um aumento significativo na eficiência de remoção quando variada a massa do CAP de 2,5mg/L para 5mg/L, para os microcontaminantes E1, E2, EE2 e SMX. Ao elevar a dose de CAP de 5mg/L para 10mg/L foi observado um aumento significativo para E3 e EE2. Já o aumento de 2,5mg/L para 10mg/L de CAP provocou um aumento significativo para todos os microcontaminantes. Isso também indica a importância da dose de CAP na eficiência de remoção nas águas de baixa turbidez.

Tabela 5.11 - Resultados dos testes de hipótese baseados nos resultados de p-valores com  $\alpha = 0,05$  para os todos os experimentos realizados com PAC na presença de CAP.

Condições	Comparação	Microcontaminantes						
		BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
PAC (ET)	CAP (2,5mg/L) x CAP (5,0 mg/L)	0,234	0,104	<b>0,030</b>	<b>0,008</b>	0,420	0,051	0,058
	CAP (2,5mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,006</b>	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,040</b>
	CAP (5,0mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,025</b>	0,052	0,176	0,078	<b>0,001</b>	0,052	0,075
PAC (BT)	CAP (2,5mg/L) x CAP (5,0 mg/L)	0,621	0,721	<b>0,015</b>	<b>0,005</b>	0,515	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>
	CAP (2,5mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	<b>0,008</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
	CAP (5,0mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	0,061	0,683	0,746	0,068	<b>0,006</b>	<b>0,004</b>	0,736

BT = Baixa turbidez; ET = Elevada turbidez; PAC = Cloreto de Polialumínio; CAP = Carvão Ativado em Pó. Valores em negrito indicam diferenças significativas entre os coagulantes.

Na Figura 5.6 são apresentadas as variações das concentrações dos microcontaminantes em ambas as águas quando aplicado as distintas doses de CAP (2,5mg/L, 5,0mg/L e 10mg/L) juntamente ao SA.



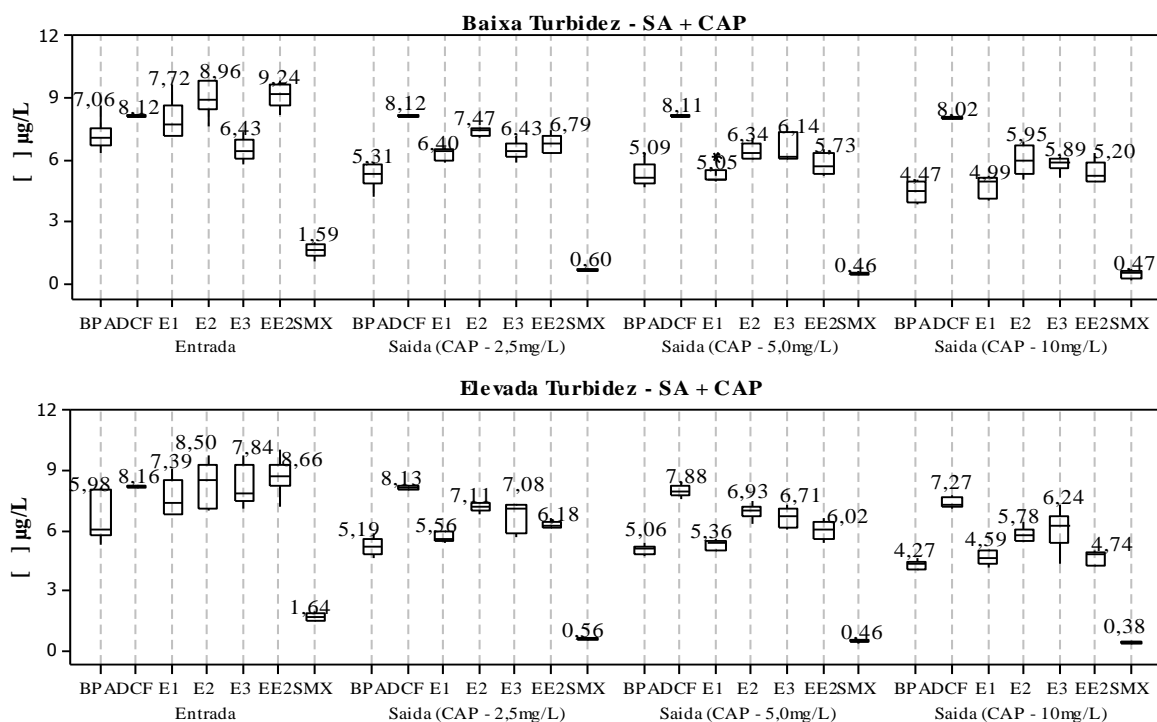


Figura 5.6 – Valores medianos e variação da concentração mediana dos microcontaminantes nas águas naturais de baixa e elevada turbidez (entrada, n = 6) e nas águas decantada (saída, n = 6), aplicando o SA juntamente com o carvão ativado em pó (CAP).

Os resultados apresentados na Figura 5.6, da mesma forma que os apresentados para o PAC, demonstram tendência de redução da concentração dos microcontaminantes com o aumento da dose do CAP. Os valores das eficiências de remoção foram calculados a partir dos valores das concentrações apresentados na Figura 5.6 e tais valores estão apresentados na Figura 5.5. A Tabela 5.12 permite verificar as variações nas eficiências de remoção obtidas entre os ensaios de clarificação e os aplicando o CAP simultaneamente como adsorvente.

Tabela 5.12 - Valores de eficiência de remoção dos microcontaminantes estudados aplicando o SA no tratamento por clarificação na ausência e presença de carvão ativado em pó (CAP).

Água Bruta	Tratamento	BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
Baixa Turbidez	Clarificação	37,3 (±8,9)	4,5 (±7,3)	20,7 (±14,9)	23,0 (±9,0)	12,3 (±9,4)	33,5 (±7,5)	66,4 (±14,4)
	Clarificação + CAP (2,5mg/L)	27,6 (±5,3)	0,1 (±0,1)	18,0 (±6,4)	17,8 (±5,9)	0,4 (±3,4)	26,6 (±1,8)	62,1 (±8,3)
	Clarificação + CAP (5,0mg/L)	26,8 (±3,3)	0,15 (±0,2)	34,4 (±2,8)	29,1 (±3,6)	0,4 (±5,1)	36,0 (±2,9)	71,2 (±4,2)
	Clarificação + CAP (10mg/L)	39,8 (±4,6)	1,2 (±0,6)	40,4 (±4,7)	33,2 (±2,3)	11,3 (±4,3)	41,0 (±3,4)	70,8 (±8,4)
	Clarificação	35,0 (±10,4)	0,0 (±2,6)	25,8 (±8,2)	11,4 (±6,3)	19,2 (±13,3)	21,6 (±9,4)	70,7 (±10,7)
	Clarificação + CAP (2,5mg/L)	18,0 (±9,2)	0,4 (±0,5)	26,6 (±6,6)	15,9 (±9,4)	20,7 (±7,4)	28,8 (±6,8)	66,5 (±5,0)
Elevada Turbidez	Clarificação + CAP (5,0mg/L)	16,8 (±10,7)	3,5 (±3,4)	28,3 (±5,3)	17,7 (±8,5)	18,6 (±5,5)	30,0 (±5,3)	73,1 (±4,1)
	Clarificação + CAP (10mg/L)	30,8 (±8,9)	11,0 (±3,1)	39,4 (±3,5)	33,2 (±7,2)	25,0 (±7,0)	46,2 (±3,6)	77,8 (±1,0)

Analisando os resultados da Tabela 5.12 é possível perceber que o SA apresentou a mesma tendência de redução na eficiência de remoção que a observada para a menor dose de CAP (2,5mg/L) quando aplicado o PAC em águas de baixa turbidez. Já ao aplicar 5mg/L de CAP na mesma água, observou-se uma redução para BPA, DCF e E3. Para a aplicação de 10mg/L de CAP também foi observada uma redução na eficiência de remoção para o DCF e E3.

A Tabela 5.12 mostra ainda que nas águas de elevada turbidez houve diminuição das eficiências de remoção do DCF e E3 ao adicionar 2,5mg/L de CAP. Tal comportamento também foi observado para o BPA e E3 quando aplicado 5mg/L de CAP. Já para a dose de 10mg/L de CAP somente percebeu-se a redução para o BPA.

Conforme critério já adotado anteriormente para o PAC, como a dose que levou ao aumento nas eficiências de remoção, em relação ao processo de clarificação, para a maioria dos contaminantes foi a de 10mg/L de CAP, optou-se pela comparação estatística entre os

resultados Os resultados dos testes estatísticos apresentados na Tabela 5.13 referem-se aos ensaios realizados com o SA em águas de baixa e elevada turbidez.

Tabela 5.13 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de remoção de microcontaminantes para os experimentos realizados na ausência e presença de 10mg/L de CAP utilizando o SA como coagulante ( $\alpha = 0,05$ ).

Comparação	Microcontaminantes						
	BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
(SA BT) x (CAP +SA BT)	0,900	<b>0,0298</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>	0,4698
(SA ET) x (CAP + SA ET)	0,280	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,1267	<b>0,001</b>	<b>0,0145</b>

BT = Baixa turbidez; ET = Elevada turbidez; SA = Sulfato de Alumínio; CAP = Carvão Ativado em Pó (10mg/L). Valores em negrito indicam diferenças significativas entre os coagulantes.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.13 e os resultados mostrados na Figura 5.5, é possível inferir que na água de baixa turbidez estudada houve aumento significativo nas remoções do E1, E2 e EE2 quando aplicado 10mg/L de CAP. Já nas águas de elevada turbidez somente foram observados aumentos significativos nas eficiências de remoção do DCF, E1, E2 e EE2.

A variação do efeito da dose do CAP utilizando o SA como coagulante pode ser visualizada na Tabela 5.14. Tal tabela apresenta os resultados das análises estatísticas entre as diferentes doses utilizadas.

Tabela 5.14 - Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de eficiência remoção de microcontaminantes para todos os experimentos realizados com SA na presença de CAP ( $\alpha = 0,05$ ).

Condições	Comparação	Microcontaminantes						
		BPA	DCF	E1	E2	E3	EE2	SMX
SA (ET)	CAP (2,5mg/L) x CAP (5,0 mg/L)	0,703	0,087	0,157	0,626	0,881	0,330	<b>0,016</b>
	CAP (2,5mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,007</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,046</b>	<b>0,001</b>	<b>0,010</b>
	CAP (5,0mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,038</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,031</b>	<b>0,015</b>	<b>0,002</b>
SA (BT)	CAP (2,5mg/L) x CAP (5,0 mg/L)	0,836	0,446	<b>0,045</b>	<b>0,001</b>	0,860	<b>0,010</b>	<b>0,015</b>
	CAP (2,5mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,004</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,010</b>	<b>0,003</b>
	CAP (5,0mg/L) x CAP (10,0 mg/L)	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,130	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,040</b>	0,626

BT = Baixa turbidez; ET = Elevada turbidez; SA = Sulfato de Alumínio; CAP = Carvão Ativado em Pó. Valores em negrito indicam diferenças significativas entre os coagulantes.

Quando se avalia o aumento da massa de CAP de 2,5mg/L para 5mg/L nas águas de elevada turbidez percebe-se um aumento significativo ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) somente para o SMX. Já com a variação da dose do adsorvente de 5mg/L para 10mg/L, assim como de 2,5mg/L para 10mg/L observou-se o aumento significativo para todos os microcontaminantes. Isso evidencia a influência da dose do CAP no bom desempenho do tratamento nas águas de elevada turbidez estudadas quando aplicado o SA.

Já na água de baixa turbidez utilizando o mesmo coagulante, observou-se um aumento significativo na eficiência de remoção dos microcontaminantes E1, E2 e SMX quando variada a massa do CAP de 2,5mg/L para 5mg/L. Ao elevar a dose de CAP de 5mg/L para 10mg/L foi observado um aumento significativo para BPA, DCF, E2, E3 e EE2. O aumento da dose do adsorvente de 2,5mg/L para 10mg/L provocou o aumento significativo para todos os microcontaminantes. Da mesma forma que o observado anteriormente, esse comportamento aponta a importância da avaliação da dose de adsorvente na remoção dos microcontaminantes.

Para ambos os coagulantes testados nas diferentes condições foi observada a influência do aumento da dose do CAP na eficiência de remoção. Tal comportamento já era esperado, visto que, diferentes autores apresentaram resultados semelhantes (Kovalova *et al.*, 2013). Entretanto, observou-se a diminuição da eficiência de remoção quando aplicadas as menores doses de CAP (2,5mg/L e 5mg/L). Uma possível hipótese para explicar tal comportamento, é a competição existente entre as espécies carregadas positivamente geradas no processo de coagulação e os microcontaminantes pelos sítios de adsorção do CAP. Outra hipótese seria o recobrimento da superfície do adsorvente pelo  $Al(OH)_3$  formado no processo de coagulação por varredura, o que resultaria em uma diminuição na área disponível para interação com os microcontaminantes.

Caso exista interação dos cátions metálicos gerados na etapa de coagulação com o adsorvente, a mesma pode ter ocorrido por interações químicas entre os grupos carboxílicos presentes na superfície da maioria dos carvões comerciais. Tais grupamentos podem atuar como quelantes monodentados promovendo a complexação dos cátions

metálicos (ex. espécies hidrolisadas de alumínio) presentes em solução. Como na maioria das vezes tais grupos apresentam baixos valores de  $pK_a$ , no pH de coagulação os mesmos possivelmente apresentarão cargas negativas, o que possibilitaria uma ligação de coordenação entre tais grupamentos e os complexos de alumínio.

Já as possibilidades da existência de interações eletrostáticas são de certa forma limitadas, visto que, os valores de pH de coagulação utilizados para ambos os coagulantes foram inferiores aos valores de PCZ encontrados para o carvão utilizado (Figura 5.7). Desta forma, nestes valores de pH o CAP possui carga líquida ligeiramente positiva, o que não favoreceria a atração eletrostática entre o carvão e os complexos metálicos gerados durante a coagulação. Entretanto, embora a carga total líquida do carvão seja positiva, é possível existir cargas locais negativas (grupos carregados negativamente), o que permite a complexação das espécies metálicas positivas.

Diante das discussões já apresentadas, é possível verificar que a adição do CAP juntamente com os coagulantes não acarretou em melhoras no desempenho do tratamento por clarificação. Além disso, percebeu-se que para a maioria dos microcontaminantes estudados foi necessária à adição da maior dose de CAP (10mg/L) para obtenção de valores de eficiência de remoção iguais ou ligeiramente superiores aos observados no tratamento por clarificação convencional. Sendo assim, o uso concomitante do CAP adicionado aos coagulantes prejudica de certa forma a remoção dos microcontaminantes.

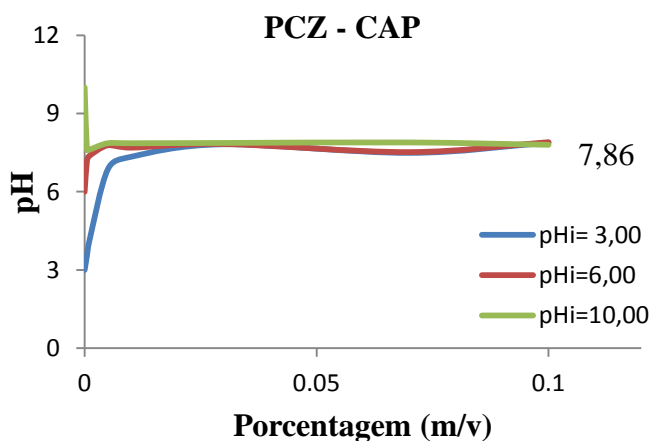


Figura 5.7 - Curva de determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o carvão ativado em pó (CAP) utilizado nos ensaios experimentais.

Para testar a hipótese de que a presença de coagulantes interfere negativamente na adsorção de microcontaminantes, realizou-se testes com a aplicação de CAP na ausência de PAC e SA. A Figura 5.8 mostra as eficiências medianas e as variações das eficiências de remoção de microcontaminantes obtidas nos ensaios em que utilizou o CAP (2,5mg/L) como pré-tratamento em distintos tempos de contato (15, 30, 60 e 120min) nas águas de baixa e elevada turbidez.

Os resultados de eficiência de remoção dos microcontaminantes apresentados na Figura 5.8 mostram que ao utilizar o CAP como pré-tratamento obteve-se um bom desempenho de remoção para todos os microcontaminantes. Tais resultados são diferentes daqueles observados quando se utilizou 2,5mg/L de CAP juntamente com os coagulantes. Os valores de eficiência de remoção de 99,6% (15min) observados para o SMX em águas de baixa e elevada turbidez; 99,9% (120min) para o DCF nas distintas águas, 86,2% (120min) para a E1 em águas de baixa turbidez e 99,9% (15min) para águas de elevada turbidez, bem como, 99,9% (30min) para o EE2 em águas de elevada turbidez e 74,8% (120min) para águas de baixa turbidez, demonstram o melhor desempenho.

A Figura 5.8 mostra a existência de uma relação direta entre a eficiência de remoção dos microcontaminantes estudados e o tempo de contato com o CAP (2,5mg/L). Para maiores tempos de contato (120min) observou-se maiores valores de eficiência de remoção quando comparados aos tempos menores (15min). Avaliando os resultados de remoção para os tempos de 15 e 30min, é possível observar o melhor desempenho para todos os microcontaminantes quando comparado aos resultados obtidos nos ensaios contendo 2,5mg/L de CAP na presença dos coagulantes. Isto fortalece a hipótese da existência de interações entre as espécies geradas na etapa de coagulação e o CAP. Caso não houvesse interações esperar-se-ia valores de eficiência de remoção semelhantes, visto que o tempo de contato utilizado nos ensaios anteriores (CAP + SA e CAP +PAC) são inferiores a 30min. Os tempos de adsorção nos ensaios realizados anteriormente variaram de 18 a 24min para o SA, e 8 a 19min para o PAC. Mediante aos próximos valores de tempo de contato, as grandes diferenças observadas nas eficiências de remoção não são justificadas, a não ser pela hipótese de competição já discutida.

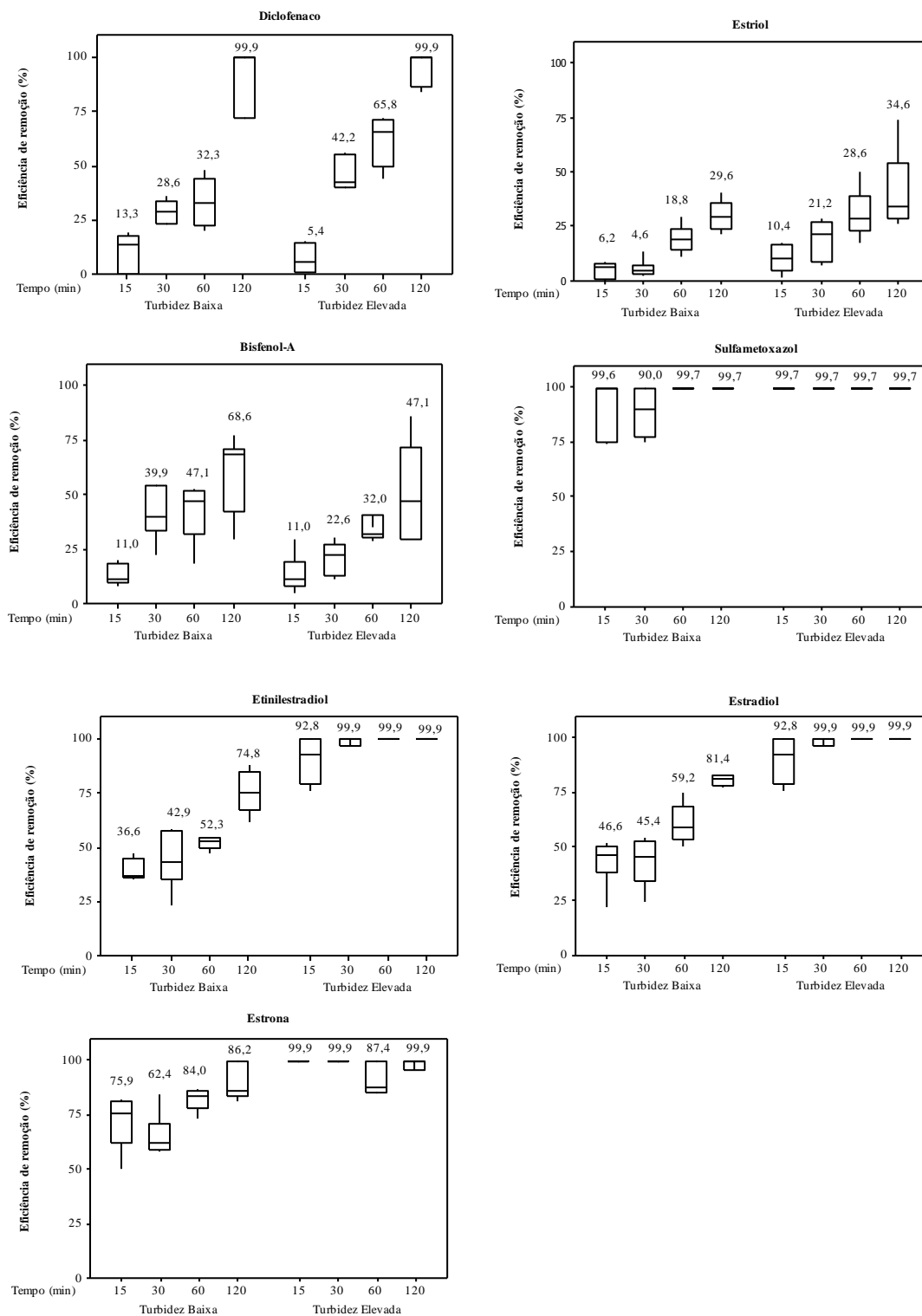


Figura 5.8 - Eficiência mediana e variação das eficiências de remoção dos microcontaminantes quando aplicado somente o CAP (2,5mg/L) nas águas de elevada e baixa turbidez.

Diante dos resultados apresentados é possível verificar que a aplicação de CAP como pré-tratamento nas distintas águas naturais estudadas torna-se uma alternativa para a remoção dos microcontaminantes estudados, pois foram observados valores de eficiência de remoção de até 99,9%, para alguns microcontaminantes. No entanto é válido ressaltar que para tal desempenho são necessários elevados tempos de contatos (120 min), o que demonstra que a cinética de adsorção desses microcontaminantes no CAP utilizado é lenta. Tempos de contato tão elevados só seriam possíveis se o CAP fosse dosado nos pontos de captação de ETA que distam pelo menos 7,2 Km do manancial (tempo = 120min). Ainda é válido destacar que para o tempo de 30min de contato, o mais exequível na operação de uma ETA, alguns microcontaminantes como o SMX e E1 seriam eficientemente removidos, ao passo que os outros seriam removidos com eficiência que variaria de 5% a 40%.

Esses elevados valores de eficiência de remoção são condizentes com os resultados apresentados na literatura. Por exemplo, Kovalova *et al.*, (2013) demonstraram por meio de isotermas de adsorção valores de remoção superior a 90% para alguns microcontaminantes como o bisfenol-A e etinilestradiol por meio do CAP (50mg/L) com tempos de contato superiores a 30min. Tais pesquisadores alegam grande influência do tempo de contato na eficiência de remoção. Uma explicação para as diferenças entre os resultados obtidos neste trabalho e o citado anteriormente talvez esteja relacionado ao tipo de carvão utilizado.



## 6. Conclusão

✓ Através da otimização do tratamento por clarificação para remoção de turbidez foi possível concluir que a devida aplicação dos coagulantes testados - Cloreto de Polialumínio (PAC) e Sulfato de Alumínio (SA) – alcançaram valores de turbidez na água decantada próximos aos recomendados pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde, mesmo sem a etapa de filtração. Dentre os dois coagulantes estudados, o PAC se comportou melhor no tratamento, pois utilizou menores doses e tempos de floculação reduzidos quando comparado ao SA.

✓ De forma geral a aplicação do PAC no tratamento por clarificação convencional demonstrou ser o coagulante testado mais eficiente na remoção dos microcontaminantes estudados. A aplicação desse coagulante mostrou ser significativamente mais eficiente na remoção do E1, E2 e EE2, independente das características das águas naturais estudadas.

✓ A aplicação concomitante do carvão ativado em pó (CAP) e dos coagulantes prejudicou a remoção dos microcontaminantes pelo processo de clarificação com ambas as águas utilizadas. Os resultados indicam haver competição entre os microcontaminantes e as espécies hidrolisadas (geradas durante a coagulação) pelos sítios ativos do CAP. No entanto vale ressaltar que a dose de 10mg/L de CAP, em conjunto com ambos os coagulantes (SA e PAC), resultou, para alguns microcontaminantes, em maiores valores de eficiência de remoção quando comparados ao tratamento por clarificação convencional.

✓ Foi observado que a aplicação de 10mg/L de CAP juntamente ao SA tornou o tratamento por clarificação mais eficiente para a remoção do E1 (40%), E2 (33%) e EE2 (40%), independentemente das características das águas estudadas. Já a aplicação do CAP (10mg/L) juntamente ao PAC no mesmo tratamento mostrou-se mais efetivo na remoção apenas do EE2, independentemente das águas estudadas.

✓ Com relação aos ensaios realizados com a aplicação do CAP como pré-tratamento (antes da adição dos coagulantes) foi possível concluir que a variável tempo de contato é de grande influência, sendo necessários elevados tempos de contato (120min) para se alcançar elevadas eficiências de remoção (99,9%), demonstrando que a cinética de adsorção desses microcontaminantes ao CAP utilizado é lenta. Para tempos de contato mais exequíveis (~30min) em uma ETA, ter-se-ia um aumento na eficiência de remoção, que variou de 3% a 60% para os estradióis e de 30% a 90% para os fármacos.

## **7. Recomendações para Pesquisas Futuras**

- Determinar as isotermas de adsorção para cada microcontaminante estudado utilizando o CAP como adsorvente de forma a determinar a capacidade máxima de adsorção e os mecanismos de interação envolvidos;
- Verificar o desempenho do sistema de tratamento em bancada aplicando o CAP como pré-tratamento, seguido do tratamento por clarificação convencional; ou do CAP como pós-tratamento ao tratamento por clarificação convencional;
- Fazer um estudo de viabilidade econômica do uso desse adsorvente nos diferentes sistemas de tratamento de água (pré-tratamento e pós-tratamento).

## 8. Referências Bibliográficas

ABNT – Projeto de Estação de Tratamento de Águas para Abastecimento Público, NBR 12216, Rio de Janeiro: ABNT 1992.

ADAMS C, WANG Y, LOFTIN K, MEYER M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J Environ Eng*; v. 128. N. 3, p. 253-260, 2002.

AL-ODAINI, N. A.; ZAKARIA, M. P.; YAZIZ, M. I.; SURIF, S. & MAHFOUDH ABDULGHANI. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its tributaries, Malaysia, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 93, N. 3, p. 245 – 264, 2013.

ANVISA, 2011.<<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/GvM>> Acessado dia 10/03/2013.

ANDREW, M. N.; O’CONNOR, W. A.; DUNSTAN, R. H.; MACFARLANE, G. R. Exposure to 17 $\alpha$ -ethynylestradiol causes dose and temporally dependent changes in intersex, females and vitellogenin production in the Sydney rock oyster. *Ecotoxicology (London, England)*, v. 19, N. 8, p. 1440–51, 2010.

BAÊTA, B. E. L.; RAMOS, R. L. LIMA, D. R S E AQUINO, S. F. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile effluents. *Water science and Technology* v. 65, n 9, p. 1540 - 1547, 2012.

BENOTTI; M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science & Technology*, v. 43, N. 3, p. 597 – 603, 2009.

BERGMAN, A.; HEINDEL, J. J.; JOBLING, S. KIDD, K. A. E ZOELLER, R. T., “State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals”. United Nations Environment Programme and World Health Organization (WHO) – 2012.

BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M.; SANSEVERINO, J. et al. Bioluminescent yeast estrogen assay (BLYES) as a sensitive tool to monitor surface and

drinking water for estrogenicity. *Journal of environmental monitoring* : JEM, v. 13, N. 11, p. 3288 – 3293, 2011.

BIDLEMAN, T.F., R.L. FALCONER, AND M.D. WALLA. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T., Canada. *Sci. Total Environ.* v.160-161, p. 55-63, 1995.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, N. 4, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M., DEZZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. *Química Nova*, v. 30, N. 3, P.651 – 666, 2007.

BOAS, M.; FELDT-RASMUSSEN, U.; MAIN, K. M. Thyroid effects of endocrine disrupting chemicals. *Molecular and Cellular Endocrinology*, v. 355, N. 2, p. 240 – 248, 2012.

BOUND, J.P., VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere.* v. 56, N. 11, p 1143 - 1155, 2004.

BOYD, G. R.; PALMERI, J. M.; ZHANG, S.; GRIMM, D. A., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in storm water canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA, v. 333, p. 137– 148, 2004.

BROOKS, B. W., TURNER, P. K., STANLEY, J. K., WESTON, J. J., GLIDEWELL, E. A., FORAN, C. M. Waterborne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms. *Chemosphere* v. 52, p. 135 – 142, 2003.

CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; TERNES, T. Determination of the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water research*, v. 42, p. 287 - 95. 2008.

CERMOLA, M., DELLAGRECA, M., IESCE, M.R., PREVITERA, L., RUBINO, M., TEMUSSI, F., BRIGANTE, M.. Phototransformation of fibrate drugs in aqueous media. *Environmental Chemistry Letter*, v. 3, N. 1, p. 43-47, 2005.

CHANG, F., ZHOU, J., CHEN, P., CHEN, Y., JIA, H., SAAD, S.M.I., GAO, Y., ZHENG, T. Microporous and mesoporous materials for gas storage and separation: A review Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2013. DOI: 10.1002/apj.1717.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W. e PARK, J. K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 399 - 408, 2006.

CLEUVERS, M., Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicol. Lett. v. 142, p. 185 - 194, 2003.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol : An Endocrine Disrupter of Great Concern. Analytical Methods and Removal Processes Applied to Water Purification. A Review. Environmental Progress, v. 27, p. 383 - 396. 2008.

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

DUFT, M., SCHULTE-OEHLMANN, U., WELTJE, L., TILLMANN, M., OEHLMANN, J. Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. Aquat Toxicol. v. 64, p. 437 – 449, 2003.

EGUCHI, K., NAGASE, H., OZAWA, M., ENDOH, Y.S., GOTO, K., HIRATA, K., MIYAMOTO, K., YOSHIMURA, H. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. Chemosphere, v. 57, N. 11, p. 1733 - 1738, 2004.

FENT, K., WESTON, A. A.; CAMINADA, D., Review Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, v. 76, N.2, p. 122 – 159, 2006.

FERREIRA, M. G. M. Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -estradiol e de 17 $\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2008. 173 folhas Rio de Janeiro: Tese. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008

FLINT, S.; MARKLE, T.; THOMPSON, S.; WALLACE, E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *Journal of environmental management*, v. 104, p. 19 – 34, 2012.

FOCAZIO, M. J., KOLPIN, D. W., BARNES, K. K., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., ZAUGG, S. D. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—II) untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* n. 402 p. 201 – 16, 2008.

GARRISON A. W.; POPE J. D.; ALLEN F. R., Analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: Keith, C.H. (Ed.), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science, Michigan, USA, p.517-566, 1976 apud TAMBOSI, J. L., YAMANAKA, L. Y., JOSÉ, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHOREDER, H. F. Recente research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Quim. Nova*, v. 33, N. 2, p. 411 - 420, 2010.

GEROLIN, E. R. R. Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré – SP. 2008. 185 folhas. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas 2008.

GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 181 folhas. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2006.

GOODMAN e GILMAN: *As Bases Farmacológicas da Terapêutica*. Editora em português: Sandra Barreto de Carvalho. 11ª edição. Tradução: The McGraw-Hill Companies. Rio de Janeiro. 2006. p. 601 - 624; 837-862; 1391-1415.

GOODMAN e GILMAN, A. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 10ª ed. Mc Graw Hill, Rio de Janeiro 2005.

GUIMARÃES, T. S. Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 B - Estradiol (E2), Estriol (E3), Etrona (E1) e 17 A - Etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: Estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. ,2008.

HARRIS, R. G.; WELLS, J. D. JOHNSON, B. B.. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, N. 1-2, p. 131-140, 2001

HEBERER, T., REDDERSEN, K., MECHLINSKI, A., From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology* v. 46, p. 81 – 88, 2002.

HOCHSTEIN, C; GOSHORN, J; CHANG, F. United States National Library of Medicine. Drug Information Portal. Toxicology Data Network - TOXNET. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 3/3/2012.

HUERTA-FONTELA, M; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F., Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, v. 45, p. 1432 – 1442, 2011.

IARC - Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Volume 72: Hormonal contraception and post-menopausal hormonal therapy. Lyon, France, 1999.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of the Total Environment*, v. 256, p. 163-173, 2000.

JONES, O.A.; LESTER, J. N., VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*. v. 23, N. 4, p. 163 - 167, 2005.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, p. 1686 - 1696, 2006.

KANNAN, K., TANABE, S.; TATSUKAWA, R. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish in tropical Asia and Oceania. *Environ. Sci. Technol.* v. 29, p. 2673 - 2683, 1995.

KASPRZYK-HORDERN, B., DINSDALE, R. M., GUWY, A. J., The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*. v. 42, N. 13, p. 3498 - 3518, 2008.

KIM, S. D., CHO, J.; KIM, I. S., VANDERFORD, B. J., SNYDER, S. A., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v. 41, N. 5, p. 1013 - 1021, 2007.

KLAVARIOTI, M.; MaANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, V. 35, p. 402 – 417, 2009.

KOVALOVA, L; KNAPPE, D. R. U.; LEHNBERG, K.; KAZNER, C. HOLLENDER, J. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environmental Science Pollution*, DOI: 10.1007/s11356-012-1432-9. 2013.

LAACK, T. L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J. L. M. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 3736 - 3742, 2005.

LEE, H., PEART, T. E., SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. V. 1094, p.122 - 129, 2005.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água 3ª Edição*. São Paulo: Editora Átomo. 2010. 494 folhas.

LIN, A. Y. C.; YU, T. H.; LIN, C. F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere*; v. 74. p. 131 – 41, 2008.

MAIA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, N. 3, p. 651 – 666, 2007.



MARKEY, C. M.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M. E SONNENSCHNEIN, C. Endocrine disruptors: from wingspread to environmental developmental biology. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v. 83, n. 1-5, p. 235-244, 2002.

MASSCHELEIN, W. J. Radioactive discharges from nuclear power stations: a challenge for the management of drinking water treatment. *The changing face of Europe: disasters, pollution and the environment. Proc. DPLU conference, Bradford*, v. 4, pp. 141 - 165 1991.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*. v.32, N.1, p.188 – 197, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Norma de Qualidade de água para Consumo Humano. Portaria 2914. Dezembro de 2011.

MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. *Science of the Total Environment*, v. 224, N. 1-3, p. 167-176, 1998.

MOREIRA, D. S., AQUINO, S. F., AFONSO, R. J. C. F., SANTOS, E. P. P. C., PÁDUA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology*, v. 30, N. 10, p. 1041 – 1049, 2009.

MOREIRA, M; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M.; SILVA, J. E AFONSO, R. J. C. F. Determination of endocrine disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF-MS), *Environmental Technology*, v. 32, N. 12, p. 1409 - 1417, 2011.

OETKEN, M., NENTWIG, D., LOFFLER, D., TERNES, T., OEHLMAN, J. Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates. Part I. The Antiepileptic Drug Carbamazepine. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 49, p. 353 – 361, 2005.

ONESIOS, K. M.; Yu, J. T.; BOUWER, E .J., Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, v. 20, p. 441 – 466, 2009.

ORT, C., LAWRENCE, M. G., REUNGOAT, J., EAGLESHAM, G., CARTER, S., KELLER, J. Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. *Water Res.* v. 44, p. 605 – 615, 2010.

PADUA, V. L. (Coord.) Remoção de micro-organismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. 1ª Edição: Rio de Janeiro: ABES, 2009. 391 folhas.

PEREIRA, R. DE O. Formação de subprodutos do estrona e 17 $\beta$ -estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água, 2011. Escola de Tese. Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo: São Carlos.

PERES, M. R. Remoção dos interferentes endócrinos 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público, 2011. 150 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual De Campinas, Campinas. 2011.

QUEIROZ, F. B. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. 112 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – PROAMB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

QUINN, B., GAGNE, F., BLAISE, C., An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Sci. Total Environ*, v. 389, p. 306–314, 2008.

RAIMUNDO, C.C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia, Chemistry Department, UNICAMP, Campinas - SP, Brazil, 2007.

REIS FILHO, R. W.; ARAUJO, J. C. e VIEIRA, E. M., Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Quím. Nova*, v. 29, N. 4, p. 817 - 822, 2006.

ROBERTS, P. H., BERSUDER, P. Analysis of OSPAR priority pharmaceuticals using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1134, N. 1-2, p. 143 - 150, 2006.

ROUTLEDGE, E.J., DESBROW, C., BRIGHTY, G.C., SUMPTER, J.P., WALDOCK, M.,. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environmental Science and Technology*, v. 32, N. 32, p. 1549 -1558, 1998.

SHIODA, T.; WAKABAYASHI, M. Effect of certain chemicals on the reproduction of medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, v. 40, N. 3, p. 239-243, 2000.

SANSON, A. L.; Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por CG-EM e Quimiometria. 2012. 137 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2012.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 54-95, 2010.

SANTOS, E. P. C. C. DOS. Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto, 2011. Belo Horizonte: Tese. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais.

SCHWAIGER, J., FERLING, H., MALLOW, U., WINTERMAYR, H., NEGELE, R.D., Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part 1: 112 histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* , v. 68, N. 2, p. 141-150, 2004.

SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; HONGXIA, D.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y. Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking water and reuse treatment processes. Denver, CO, Awwa Research Foundation. 2007.

SNYDER, S.A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water Ozone: Science and Engineering V.30, N 1, p. 65 – 69, 2008.

STUMPF M., TERNES T.A., WILKEN R.D., RODRIGUES S.V., BAUMANN W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Sci. Total Environ., v. 225, p.135 - 141, 1999.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. Water, Air & Soil Pollution, v. 206, p. 57 - 67, 2010.

TAMBOSI, J. L., YAMANAKA, L. Y., JOSÉ, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHOREDER, H. F. Recente research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). Quim. Nova, v. 33, N. 2, p. 411 - 420, 2010.

Teixeira, T. P. F. Avaliação Da Eficiência Do Uso De Hidrotalcitas Calcinadas na Remoção de Azo Corantes Aniônicos Presentes em Efluentes de Indústria Têxtil. 93 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – PROAMB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

TERNES, T. A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R. D. e SERVOS, M.. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. Science of the Total Environment, v. 225, p. 81 - 90, 1999.

TERNES TA, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, SACHER F, BRAUCH H-J, HAISTE-GULDE B, PREUSS G, WILME U, ZULEI-SEIBERT N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. Environ Sci Technol; v. 36, p. 3855 – 3863, 2002.

TERNES, T.A., JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. London: IWA Publishing. 2006, 406 folhas.

The PubChem Project. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acessado em: 12/3/2012.

TORRES, N. H. Monitoração de resíduos dos hormônios 17a-etinilestradiol, 17b-estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP, 116 folhas. 2009. Piracicaba: Dissertação. (Mestrado Centro de Energia Nuclear na Agricultura), Universidade de São Paulo, 2009

TOXNET. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~VxBYMq:1>>. Acessado em: 3/3/2012.

THOMAS, K.V.; HILTON, M.J. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, p. 436 – 444, 2004.

TRIEBSKORN, R., CASPER, H., HEYD, A., EIKEMPER, R., KOHLER, H.R., SCHWAIGER, J.. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, v. 68, N. 2, p. 151-166, 2004.

USEPA. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. 2008.

USEPA. Endocrine disruptor screening program- Second list of chemicals for tier 1 screening. 2010.

VIEIRA, K. M. Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso, 2011. 147 folhas. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

WESTERHOFF, P. YOON, Y. SNYDER, S. A.; WERT, E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol*, v. 39, p. 6649 - 6663. 2005.

WHO. Guidelines for drinking-water quality, 4th ed. Geneva, World Health Organization, 2011.

WOLSTENHOLME, J. T.; RISSMAN, E. F.; CONNELLY, J. J. The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and behavior*, v. 59, n. 3, p. 296–305, 2011. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21029734>>. Acesso em: 10/04/2012.

WU, C., SPONGBERG, A. L., WITTER, J. D. Use of solid phase extraction and liquid chromatography– tandem mass spectrometry for simultaneous determination of various pharmaceuticals in surface water. *Intern. J. Environ Anal. Chem.* v. 88, p: 1033 – 1048, 2008.

YANG, R. *Adsorbents: fundamentals and applications.* Willey-Interscience. 2003.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y-J, Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, v .28 N. 6, p. 545 – 551, 2002.

YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A., WERT, E.C., YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes *Desalination* v. 202 N. 1-3, p. 16 - 23, 2007.

YOUNG, W. F.; WHITEHOUSE, P.; JOHNSON I.; SOROKIN, N., Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid estrogens in surface waters. Research and Development, Technical Report P2-T04/1. Environment Agency, Bristol, UK. 2002.

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G. & SAMARAS, P. Comparison of Efficiency between Poly-aluminium Chloride and Aluminium Sulphate Coagulants during Full-scale Experiments in a Drinking Water Treatment Plant, *Separation Science and Technology*, v. 43, N. 6, p. 1507 - 1519, 2008.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; MELIS, M.; FANELLI, R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, N. 1-3, p. 1042 - 1048, 2010.

## 9. Apêndice

Características do Carvão Ativado em Pó (CAP) utilizado nos ensaios da Etapa 2 (item 4.3) e Etapa 3 (item 4.4).

- Especificações técnicas.

Tabela 9.0 – Especificações técnicas do CAP fornecidas pelo Fabricante (Lote 6945).

Parâmetros	Especificações
Número de Iodo (mg/g)	850 mínimo
Índice de Fenol (g/L)	2,5 máximo
Umidade (%)	8 máximo
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,20 - 0,75
Granulometria = pás #325 ABNT, %	90,0 mínimo

- Infravermelho (IR).

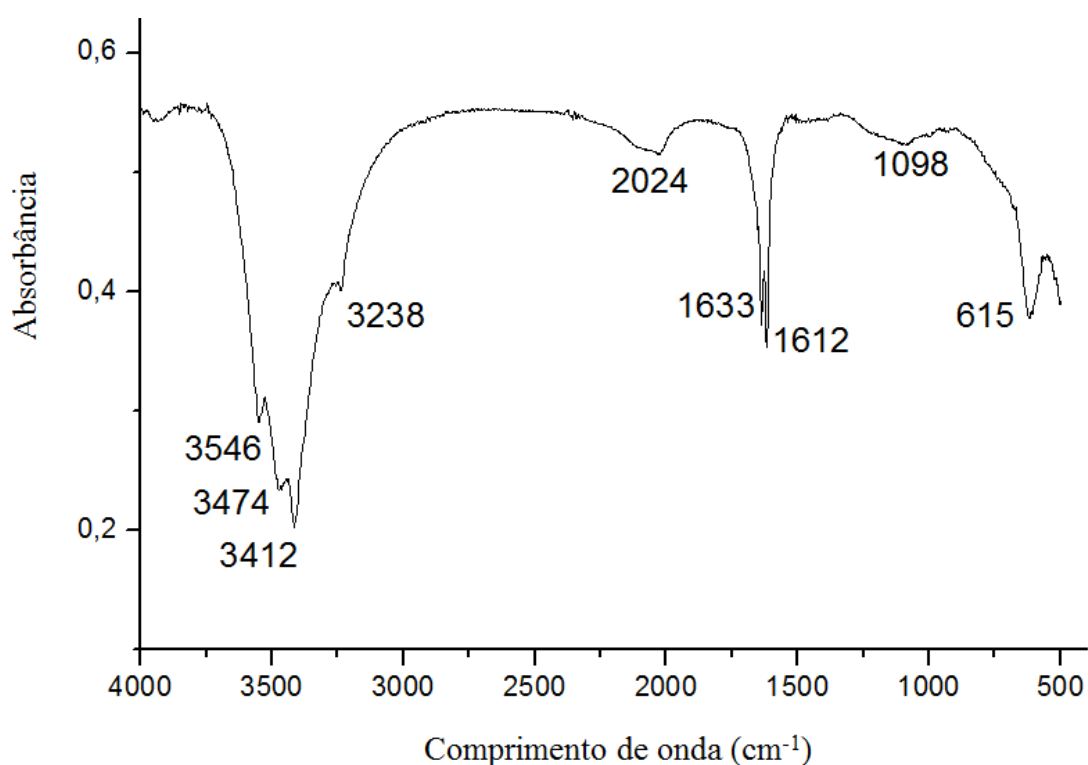


Figura 9.0 - Espectro de infravermelho do carvão ativado em pó.

Tabela 9.1 - Resultados da interpretação do espectro do infravermelho do CAP apresentado na Figura 9.0.

Bandas de vibração ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretação
3546	Estiramento vibracional fenol O-H
3474/ 3412	Estiramento vibracional fraco em N-heterociclico Ex: Piridina ou Estiramento de Amida $-\text{CONH}_2$ primaria livre
3238	Estiramento vibracional $\equiv\text{C-H}$
2024	Estiramento de alcinos terminais
1633/ 1612	Vibração de $\text{CH}_2$ no plano em R- $\text{NH}_2$
1098	Estiramento vibracional C-OH
615	Estiramento fora do plano N- $\text{CH}_2$

➤ Resultados da Adsorção de Nitrogênio – BET

Tabela 9.2: Resultados da análise da adsorção de nitrogênio - BET do CAP.

Amostra	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Superfície Específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de Microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Área de Microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamanho médio dos Microporos ( $\text{Å}$ )	Volume Total de Poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro Máximo dos Poros ( $\text{Å}$ )	Diâmetro Médio dos Poros ( $\text{Å}$ )
CAP	1.595	452,589	0,22200	624,945	12,094	0,28940	1164,70	12,79



- A Tabela 9.3 apresenta os valores dos índices de recuperação dos processos de extração em fase sólida para os microcontaminantes estudados.

Tabela 9.3: Valores dos índices de recuperação dos processos de extração em fase sólida (Rodrigues, 2012).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona	Sulfametoxazol
26,33	96,04	56,15	51,30	57,76	60,71	50,27	20,80

- As Tabelas 9.4 e 9.5 apresentam os valores de concentração dos microcontaminantes nas águas brutas de baixa e elevada turbidez (Etapa 2).

Tabela 9.4: Concentração dos microcontaminantes nas águas brutas de baixa turbidez (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
1,0100	8,1220	5,7820	6,8440	8,7590	9,0480	7,8350
1,4590	8,1940	6,1060	7,1740	10,5740	9,8630	7,1620
1,8740	8,1240	6,1610	6,9420	9,8880	9,4260	7,5950
1,3860	8,1820	6,8730	7,2420	9,8180	8,7930	7,2190
1,7220	8,1210	7,3950	8,6120	8,6760	9,6640	8,2650
2,1120	8,1130	7,5620	8,2820	8,8060	9,6150	8,1020
1,9520	8,1270	7,5100	9,2870	7,9120	10,2950	8,0270
1,6620	8,1590	7,8810	8,2130	8,0040	9,3300	8,2130
2,1470	8,1150	7,4710	8,3860	9,5970	9,3970	8,3220
1,9260	8,1170	7,8870	8,7390	9,1600	9,0950	8,5960
1,4330	8,1360	7,1970	8,4720	8,0480	9,6780	8,5900
-	8,1930	6,2930	8,4722	8,1850	9,7160	8,6410

Na qual “-” Microcontaminante não detectado.

Tabela 9.5: Concentração dos microcontaminantes nas águas brutas de elevada turbidez (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
1.56678	8.1566	5.69154	5.25675	6.98788	7.18661	6.79123
1.52166	8.16771	5.80156	5.84445	9.09176	9.00987	6.78931
1.72168	8.10994	5.88571	5.99965	7.12891	8.64722	9.03589
1.81154	8.1555	7.18886	5.96665	9.75418	8.55559	7.59547
1.95243	8.17778	5.87739	8.00169	9.00766	8.67802	8.34393
1.45894	8.1853	8.00056	8.11155	8.00086	9.99049	7.19543
1.67887	8.12888	7.49107	8.96223	8.00392	9.88583	7.59996
1.44664	8.09951	7.05107	8.29094	6.21329	7.61165	7.6889
1.4327	8.21434	5.99959	5.71402	8.80601	7.12459	9.03422
1.68523	8.08702	6.09867	7.48048	8.00721	7.91568	9.75235
1.87379	8.14449	7.5565	7.90836	8.15643	7.90917	7.99002
1.75862	8.16117	7.22669	6.92315	8.11166	7.78914	7.10265

- Na Tabela 9.6 até a 9.9 são apresentados valores de concentração dos microcontaminantes nas águas naturais tratadas de baixa e elevada turbidez utilizando o PAC e o SA (Ensaio da Etapa 2).

Tabela 9.6: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez por tratamento por clarificação utilizando o PAC (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.61763	7.61648	5.18123	4.36571	5.96448	6.72211	6.93327
0.42059	7.39813	5.3142	4.42511	5.63378	6.21826	5.16393
0.71502	8.14321	5.6452	5.14542	5.65557	5.95276	5.26254
0.501517	7.32819	4.21493	4.71493	5.46566	6.07271	5.07436
0.78351	7.38022	4.30002	4.58143	5.94311	5.96704	5.06006
0.63125	7.50995	5.80421	4.25423	5.25869	6.17062	5.29531
0.40524	8.15201	5.99301	4.09918	6.23225	5.28749	5.39252
0.50676	7.48755	5.09391	4.69293	6.91241	5.97791	5.19112
0.61897	7.60241	5.15392	5.18234	5.42317	6.01417	6.29598
0.53886	7.79834	5.10863	4.69123	7.09029	5.19464	5.19112
0.59071	7.11219	5.55898	4.71651	5.40291	5.38121	5.21169
0.58987	6.12122	6.00981	-	5.33869	5.68121	5.41978

Na qual “-” Microcontaminante não detectado.

Tabela 9.7: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez por tratamento por clarificação utilizando SA (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.62763	7.74481	5.12844	4.9965	7.76179	6.47317	5.63109
0.62055	7.18003	5.80128	4.9965	6.76783	6.45572	6.36037
0.61307	8.05774	6.9201	4.34456	6.87722	6.13617	6.42341
0.67942	7.81918	6.96537	4.73469	7.00887	7.48656	6.31707
0.47074	8.27879	7.04004	4.53816	6.94927	6.77487	5.89403
0.40386	8.32555	6.61783	4.44654	7.1788	6.52499	5.99703
0.17046	7.50773	5.35807	5.9977	6.57577	6.95108	7.82733
0.60148	6.50868	5.54494	5.12349	6.55887	5.98243	7.94227
0.43897	8.40769	5.35807	6.00056	6.65401	5.78948	7.81639
0.62917	8.53345	5.90228	4.99901	7.279	5.61401	4.82624
0.62917	7.34488	5.92334	4.99778	6.00017	6.11927	4.92476
-	7.72738	-	-	6.68958	5.82763	-

Na qual “-” Microcontaminante não detectado.

Tabela 9.8: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez por tratamento por clarificação utilizando o PAC (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.60102	7.71251	6.18464	6.03511	5.31238	5.54601	5.19932
0.61172	7.49118	4.43478	5.59105	6.07843	5.29102	4.98716
0.552357	7.16455	6.08963	5.22704	4.94041	5.74861	5.08476
0.536761	8.12819	6.78269	5.60513	4.99925	4.96936	4.42597
0.50164	8.29802	6.80233	5.89741	4.29626	5.09882	5.84623
0.48451	7.20085	8.29587	5.16372	4.71006	4.82212	4.08257
0.6671	7.33401	6.10861	5.17848	4.18415	4.95049	4.25874
0.54722	7.18755	6.24802	5.96638	4.87448	5.06609	4.81237
0.53648	6.74234	6.00504	5.07506	5.40714	4.56449	4.10541
0.56331	8.02434	5.61234	5.22803	4.95961	5.23721	6.19893
0.58459	7.57652	5.24565	6.03511	4.34528	5.89151	3.92217
0.55882	7.36783	4.82522	4.59123	4.88755	6.38694	4.3945

Tabela 9.9: Concentração dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez por tratamento por clarificação utilizando o SA (n = 12).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.60301	8.19366	5.3915	3.42346	6.57843	6.50262	5.05285
0.56611	8.13964	5.73269	3.4249	7.57839	6.29102	5.23734
0.44231	8.12992	5.54065	3.89831	7.614	6.53917	5.12401
0.46588	8.61817	4.38791	3.42634	7.5054	6.32265	5.00029
0.12216	8.14998	4.42308	4.44569	7.17435	6.18469	6.18115
0.53122	8.31009	4.53804	6.78669	7.08893	6.34555	4.98716
0.60328	8.70027	5.98473	4.45291	7.28468	6.73337	5.64916
0.61118	8.12912	5.41108	5.99595	8.05479	7.01929	6.12197
0.22216	8.61229	5.56094	3.09582	6.36543	6.36901	6.11594
0.55522	8.14211	4.98473	5.17561	6.98839	6.51844	6.10169
0.40344	8.39452	6.62295	5.62295	6.6122	6.42681	6.11923
0.41292	8.14172	5.4093	5.4562	6.13679	6.42027	6.19485

- As Tabelas 9.10 e 9.11 apresentam as concentrações dos microcontaminantes nas águas naturais brutas de baixa e elevada turbidez (Etapa 3).

Tabela 9.10: Concentração dos microcontaminantes nas águas naturais brutas de baixa turbidez utilizada nos ensaios da Etapa 3 (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
1.0103	8.1218	6.6915	6.2928	7.6799	8.1852	9.7160
1.4589	8.1938	5.7816	6.8440	8.7588	9.0479	7.8353
1.8738	8.1239	6.1057	7.1737	9.1600	9.8626	7.1620
1.3863	8.1817	6.1615	6.9424	9.8882	9.4259	7.5955
1.7217	8.1215	6.8733	7.2418	9.8177	8.7930	7.2185
1.9524	8.1133	7.3946	8.6116	8.6759	9.6645	8.2652

Tabela 9.11: Concentração dos microcontaminantes nas águas naturais brutas de elevada turbidez utilizada nos ensaios da Etapa 3 (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
1.56678	8.1566	7.59996	5.25675	6.98788	7.18661	6.79123
1.52166	8.16771	7.6889	5.84445	9.09176	9.00987	6.78931
1.72168	8.10994	9.03422	5.99965	7.12891	8.64722	9.03589
1.81154	8.1555	9.75235	5.96665	9.75418	8.55559	7.59547
1.95243	8.17778	7.99002	8.00169	9.00766	8.67802	8.34393
1.45894	8.1853	7.10265	8.11155	8.00086	9.99049	7.19543



- As Tabelas 9.12 até a 9.23 apresentam as concentrações remanescentes dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa e elevada turbidez utilizando PAC e SA, e as diferentes doses de CAP (2,5 mg/L; 5,0 mg/L e 10 mg/L) (Etapa 3).

Tabela 9.12: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.50382	8.11024	7.02506	4.81707	6.80252	6.15416	5.51272
0.59074	8.15004	5.65301	4.55549	7.01243	6.15034	5.6023
0.60143	8.18639	7.13914	5.22635	7.21172	6.20214	5.34701
0.55821	8.06768	7.25155	5.14525	6.96617	6.12635	5.49757
0.50988	8.15286	5.95102	5.49439	7.38436	6.37827	5.89117
0.57146	8.01511	7.20786	5.82371	7.32562	6.54408	5.87493

Tabela 9.13: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.43408	7.53566	6.41148	5.00934	6.84876	6.33737	5.34904
0.40488	8.39505	7.06132	4.65537	6.98841	6.03695	5.37201
0.37062	8.08976	6.02571	5.1249	7.45823	6.62808	5.45145
0.48523	7.91543	7.01216	5.31457	6.8644	6.01127	4.93404
0.52661	7.83988	6.13267	4.83723	7.02341	5.36221	5.50441
0.50062	7.73776	7.21323	5.1159	6.32356	5.60228	4.95876

Tabela 9.14: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o SA + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.33621	7.23456	6.19679	4.03044	5.75621	4.79037	4.56304
0.39142	7.30205	6.54907	4.37123	5.84331	4.69165	4.98984
0.36652	7.07689	6.28331	4.1924	5.42376	4.86318	4.44025
0.38543	7.64553	4.31545	4.35127	5.80038	5.02162	4.92204
0.32772	7.71819	5.74067	4.002	6.41442	4.22441	4.0998
0.40062	7.13171	7.26972	4.5901	5.42363	4.20989	4.60985

Tabela 9.15: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.65219	8.11829	6.45187	5.48079	7.55614	7.42869	6.57877
0.57991	8.14993	5.91087	5.01512	7.16614	6.32412	6.36693
0.60007	8.10679	6.67368	5.85265	7.56533	7.03786	5.91342
0.62823	8.10538	6.40292	4.22178	7.45111	6.37646	6.50175
0.55701	8.12394	6.26113	5.13946	7.09779	6.96117	5.97572
0.59832	8.18262	7.17753	5.73688	7.48868	6.60932	6.42719

Tabela 9.16: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.52115	8.11018	6.17178	5.20876	7.08062	6.13294	4.94991
0.56451	8.17796	7.35821	4.90121	6.33852	6.55372	6.14334
0.39876	8.07074	7.36709	5.53866	6.09398	5.2196	5.01923
0.4732	8.08259	6.08416	4.97814	6.33809	5.31513	5.22938
0.39071	8.1208	6.03361	4.70939	6.73196	6.20702	5.03868
0.44974	8.17649	6.10165	6.3491	6.02351	5.32605	5.07515

Tabela 9.17: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o SA + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.39105	8.09403	5.91328	5.0091	5.4363	5.32756	4.15598
0.60869	8.01091	5.85911	3.9645	6.62618	4.99224	4.97238
0.11948	8.03308	6.06107	4.9703	5.98752	5.07729	5.19847
0.62764	8.11923	5.75949	4.1472	6.86477	6.31283	5.08569
0.27245	8.01611	6.19369	4.8012	5.90924	4.94754	5.00194
0.54586	8.00443	5.14318	3.8171	5.07343	5.70555	4.00139

Tabela 9.18: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.49869	8.12114	5.88346	5.47563	6.52123	6.00126	4.82435
0.52448	8.19022	6.51342	5.79124	6.93124	6.09011	5.00664
0.56544	8.18639	6.64553	6.15367	7.00112	5.90223	5.18301
0.53157	8.06768	6.75455	5.20544	6.77023	6.13342	5.24201
0.51856	8.15286	6.80233	6.01911	6.80436	6.01157	5.11195
0.56879	8.01511	6.93465	5.51675	7.11112	5.58652	4.62363

Tabela 9.19: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.40835	7.86113	7.04118	5.30024	6.44116	5.32256	4.40835
0.41997	7.60564	7.00312	4.93117	6.41971	5.00344	4.9532
0.43877	7.61126	6.11562	4.92466	6.24399	5.60431	4.51335
0.43003	7.23445	6.60032	5.17115	6.899	5.11243	4.37454
0.39221	7.70044	6.73447	5.43443	6.77231	5.24541	4.51561
0.40111	7.40436	6.10303	5.39159	6.56256	5.13228	4.00326

Tabela 9.20: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de elevada turbidez utilizando o PAC + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.33621	6.86336	5.90749	4.47442	5.34121	4.36637	3.01435
0.39142	6.55678	5.87453	4.40381	5.12561	4.29345	4.35993
0.36652	7.00094	6.15681	4.99244	5.01354	4.10028	3.94025
0.38543	6.93456	5.95345	5.00739	5.43578	4.02025	3.88141
0.32772	6.90125	5.74067	4.90812	5.46702	4.00756	4.17811
0.40062	7.0134	6.26972	4.81003	5.00388	3.90289	3.61142

Tabela 9.21: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 2,5 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.58119	8.13112	6.5128	5.07029	7.01624	6.42572	6.01403
0.51891	8.14005	6.41085	5.02533	7.14156	6.01422	5.43341
0.59021	8.12679	6.34558	5.26665	6.93121	6.12556	5.54431
0.61112	8.16001	6.21132	5.12813	7.11978	6.31143	5.90511
0.60017	8.19123	6.66113	4.93906	7.08923	6.04347	5.75021
0.63776	8.1502	6.29953	5.53688	7.00528	5.99132	5.43739

Tabela 9.22: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 5,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.42611	8.10118	6.21478	5.00012	6.07712	5.13445	5.00122
0.46887	8.14601	6.32881	5.10119	6.12167	5.24352	4.94789
0.45876	8.10704	6.13409	5.30806	5.90228	5.29214	4.34165
0.47132	8.10259	6.41216	5.20114	5.88566	5.15683	4.58343
0.50001	8.10333	6.40051	4.70939	6.30036	5.00662	4.50178
0.44499	8.13867	6.35091	4.50091	6.10311	5.82605	4.65126

Tabela 9.23: Concentração remanescente dos microcontaminantes nas águas tratadas de baixa turbidez utilizando o PAC + 10,0 mg/L de CAP (Etapa 3) (n = 6).

Sulfametoxazol	Diclofenaco	Estriol	Bisfenol-A	Estradiol	Etinilestradiol	Estrona
0.39665	8.11333	5.78128	4.66020	5.34434	4.24116	4.49918
0.40911	8.09441	5.21291	3.84529	5.61418	4.56411	4.41608
0.42948	8.03199	5.07123	4.44421	5.75141	4.00746	4.47351
0.41124	8.01399	5.24519	4.24733	5.68472	4.34418	4.31169
0.42225	8.10056	5.13321	4.27342	5.30554	4.67529	4.62477
0.40650	8.02781	5.01812	4.00707	5.24513	5.00542	3.99386