

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM FILTROS DE
POLIMENTO PARA TRATAMENTO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Lucas Vassalle de Castro

Belo Horizonte

2017

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM FILTROS DE
POLIMENTO PARA TRATAMENTO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Lucas Vassalle de Castro

Lucas Vassalle de Castro

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM FILTROS DE
POLIMENTO PARA TRATAMENTO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de águas residuárias

Orientador: César Rossas Mota Filho

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2017

C355a

Castro, Lucas Vassalle de.

Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em filtros de polimento para tratamento de esgoto doméstico [manuscrito] / Lucas Vassalle de Castro. - 2017.
xv, 145 f., enc.: il.

Orientador: César Rossas Mota Filho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 143-145.

Bibliografia: f.120-142.

1. Engenharia Sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Águas residuais - Purificação - Teses. 4. Águas residuais - Contaminação - Teses. 5. Fármacos - Teses. I. Mota Filho, César Rossas.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

http://www.smarh.eng.ufmg.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Avaliação da Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos em Filtros de polimento para Tratamento de Esgoto Doméstico

LUCAS VASSALLE DE CASTRO

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. CESAR ROSSAS MOTA FILHO - Orientador

Prof. CLÁUDIO LEITE DE SOUZA

Prof. SÉRGIO FRANCISCO DE AQUINO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento
Coordenador

Prof. Cesar Rossas Mota Filho
Orientador

Belo Horizonte, 18 de abril de 2017.

“A vitória mais bela que se pode
alcançar é vencer a si mesmo.”

Inácio de Loyola

“Se as coisas são inatingíveis?... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes seriam os caminhos, se não
fora a presença distante das estrelas.”

Mario Quintana

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por permitir que cada momento dessa caminhada fosse um aprendizado novo e de sempre evolução, sendo tudo no seu devido tempo.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e determinante para atenuar quaisquer atribulações durante essa caminhada. Minha mãe pelo incentivo durante toda a elaboração dessa pesquisa, me motivando a buscar mais e melhor. Meu pai pelo exemplo de trabalho e força, sempre ao meu lado para qualquer desafio, mesmo que fora de seu alcance. Ao Bê, meu querido irmão, pelas conversas infundáveis e conselhos precisos e preciosos. Arquétipo de profissional e dedicação acadêmica. À Lu, minha doce irmã, pela preocupação e interesse durante o andamento desse trabalho. À Rafinha, guerreirinha que chegou ao mundo nos dando uma lição de perseverança e luta que, se no tempo dos homens, talvez ainda não estivesse nessa página. Ao Chico, pela presença sempre pontual e necessária.

Aos meus amigos e familiares, que compreenderam o período de poucos encontros. Em especial ao amigo Jorge, que foi fundamental para que esse projeto fosse à diante sem demais desvios.

À Thais, pelo companheirismo e carinho. Pela presença sempre indispensável nos momentos mais críticos, com uma palavra de incentivo e amor. Pela participação efetiva durante a elaboração dessa pesquisa tornando tudo mais leve e prazeroso.

Ao Professor César meu orientador, agradeço profundamente pela grande oportunidade de crescimento e amadurecimento acadêmico e pessoal ofertada nesse caminho. Serei eternamente grato pelos aprendizados adquiridos nesse tempo de convivência. Guardo para futuros desafios (e espero que juntos) seu exemplo de profissionalismo e dedicação, combustíveis para motivação nessa contínua caminhada. É um prazer e orgulho participar da sua equipe de trabalho.

Ao amigo Professor Emanuel Brandt pela dedicação e indispensável ajuda durante a elaboração dessa pesquisa, mesmo em momentos de aperto se fazendo sempre presente. Exemplo de profissional com dedicação e paixão pela ciência.

Aos professores do DESA, por transmitirem o conhecimento, em especial à professora Juliana, ao professor Carlos, ao professor Marcos e ao professor Cláudio.

Ao professor Robson e toda a sua equipe do DEQUI/UFOP, pela oportunidade de trabalho, em especial à Ananda Sanson aos alunos Alexandre Campos e Paulo Bernardo pelo trabalho incansável com as amostras. Ao professor Sérgio Aquino pela preciosa ajuda na elaboração dos testes de adsorção e pelo aceite ao convite de participar da banca para avaliação desse trabalho.

A amiga Ana Maria, pela ajuda e incentivo nos momentos complicados dessa caminhada. Sempre firme e positiva nos seus conselhos. Tenho certeza que novos desafios estão por vir e oportunidades para continuar essa parceria não faltarão.

A toda equipe do *Prosperity Fund* em especial aos amigos Thiago Bressani, Fábio Biachetti, Daniel Dutra, Lucas Chachum e Gustavo Salles, agradeço por participarem ativamente desse trabalho.

A todos os alunos do PPGSMARH que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste produto, sobretudo à Nicole, Isabela, Andrés Felipe, Clarissa Tribist, Laura Vargas, Juscelino, Deborah, Fernanda Espinosa e Lucas Machado, que foram importantíssimos durante meu caminho no programa de pós-graduação.

Aos alunos de iniciação científica e técnicos: Lygia, Matheus, Thais P., Chyntia, Erico e Gabriel. À Suzane, ao Júlio e ao Sr. Raimundo, pelo esforço em manter sempre tudo nas condições ótimas de trabalho.

Ao suporte financeiro da embaixada inglesa, fundamental para elaboração desse trabalho.

À COPASA, em especial ao engenheiro Túlio Monteiro e todos os funcionários da ETE Arrudas pelo essencial e grande apoio.

RESUMO

Este estudo avaliou a ocorrência de onze microcontaminantes classificados como fármacos ou desreguladores endócrinos (DE) presentes no efluente final de uma estação de tratamento de esgoto doméstico de grande porte que utiliza a tecnologia de lodos ativados convencional. Ademais, foi proposto um sistema de polimento baseado em filtração e alternativo às tecnologias de tratamento avançadas comumente utilizadas, para promover a remoção desses microcontaminantes. As unidades que compuseram o sistema de polimento proposto foram quatro colunas de areia misturada a proporção de 90%: 10% em volume de materiais adsorventes sendo: coluna 1 - composta apenas por areia, coluna 2 – composta por areia e vermiculita, coluna 3 – composta por areia e carvão vegetal não ativado e coluna 4 – composta por areia e carvão vegetal ativado. Essas unidades foram operadas em duas diferentes fases com taxas de aplicação hidráulica de 16 m³/m².dia e 50 m³/m².dia. Os compostos alvos dessa pesquisa foram: Estrona (E1); 17β-estradiol (E2); 17α-etinilestradiol (EE2); Nonilfenol (NP); Octilfenol (OCT); bisfenol A (BPA); Ibuprofeno (IBP), o Naproxeno (NPX), Diclofenaco (DCF), Paracetamol (PCT) e Genfibrozila (GFB).

As amostras do efluente tratado pela ETE e pela unidade de polimento foram submetidas à extração em fase sólida (SPE) e analisadas por cromatografia gasosa, acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), utilizando o equipamento GCMS-QP2010 plus, (Shimadzu®).

Foi constatada a presença de 10 dos 11 microcontaminantes alvo desse estudo no efluente tratado pela ETE avaliada. Dentre os compostos encontrados destaca-se o diclofenaco pela alta recorrência de detecção na matriz (85%) e elevada concentração média (~17 ng/L). Os demais fármacos e DE detectados foram: E1; E2; EE2; OCT; BPA; IBP, NPX, PCT e GFB. A única substância não detectada foi o nonilfenol. As concentrações médias encontradas nessa pesquisa estão dentro do que já foi reportado na literatura. Em relação às colunas de polimento, observou-se uma elevada eficiência de remoção dos estrogênios e do naproxeno (>90%), independentemente da fase de operação e do meio filtrante testado. Para as demais substâncias observou-se uma tendência de melhor remoção (30% a 60%) dos fármacos e DE quando aplicadas taxas hidráulicas superficiais menores. A unidade de polimento proposta foi ineficiente para remover o OCT do efluente tratado pela ETE. Para a maioria dos microcontaminantes os meios filtrantes utilizados não se diferenciaram em relação ao nível de remoção dos fármacos e DE, sendo que nenhuma coluna se destacou em desempenho de remoção dessas substâncias do efluente tratado pela ETE avaliada.

ABSTRACT

This study evaluated the occurrence of eleven micro pollutants classified as pharmacos or endocrine disruptors (ED) present in the final effluent of a large domestic sewage treatment plant using conventional activated sludge technology. In addition, a polishing system based on filtration and alternative to the commonly used advanced treatment technologies has been proposed to promote the removal of these microcontaminants. The units that composed the proposed polishing system were four columns of sand mixed in the proportion of 90%: 10% by volume of adsorbent materials: column 1 - composed only by sand, column 2 - composed of sand and vermiculite, column 3 - Composed of sand and unactivated charcoal and column 4 - composed of sand and activated charcoal. These units were operated in two different phases with hydraulic application rates of 16 m³ / m². day and 50 m³ / m²day. The target compounds of this research were: Estrone (E1); 17 β -estradiol (E2); 17 α -ethynylestradiol (EE2); Nonylphenol (NP); Octylphenol (OCT); Bisphenol A (BPA); Ibuprofen (IBP), Naproxen (NPX), Diclofenac (DCF), Paracetamol (PCT) and Genfibrozil (GFB). Samples of the effluent treated by the ETE and the polishing unit were subjected to solid phase extraction (SPE) and analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC / MS) using the GCMS-QP2010 plus (Shimadzu®) equipment.

It was verified the presence of ten of the eleven microcontaminants of this study in the effluent treated by the SWTP evaluated. Among the compounds found, diclofenac is distinguished by the high recurrence of detection in the matrix (85%) and high mean concentration (~ 17 ng / L). The other drugs and ED detected were: E1; E2; EE2; OCT; BPA; IBP, NPX, PCT and GFB. The only undetected substance was nonylphenol. The average concentrations found in this research are within what has already been reported in the literature. Regarding the polishing columns, a high removal efficiency was observed in the removal of estrogens and naproxen (> 90%), regardless of the operating phase and the filter medium tested. For the other substances, a trend of better removal (30% to 60%) of the drugs and ED was observed when lower surface hydraulic rates were applied. The proposed polishing unit was inefficient to remove the OCT from the effluent treated by the SWTP. For most of the microcontaminants the filter media used did not differ in relation to the level of drug removal and DE, and no column was outstanding in the performance of removal of these substances from the effluent treated by the evaluated SWTP.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo geral	6
2.2 Objetivos específicos	6
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 Contextualização e ocorrência dos microcontaminantes em ambientes aquáticos	7
3.1.1 <i>Presença dos microcontaminantes no esgoto.....</i>	<i>12</i>
3.1.2 <i>Presença dos microcontaminantes em águas subterrâneas e superficiais</i>	<i>16</i>
3.2 Compostos de interesse e seus riscos para a saúde pública e meio ambiente.....	21
3.2.1 <i>Desreguladores endócrinos (DE).....</i>	<i>21</i>
3.2.2 <i>Fármacos.....</i>	<i>31</i>
3.3 Vias de remoção e fatores que afetam na degradação dos microcontaminantes	35
3.3.1 <i>Sorção.....</i>	<i>35</i>
3.3.2 <i>Biodegradação</i>	<i>40</i>
3.3.3 <i>Outros Mecanismos de degradação</i>	<i>41</i>
3.4 Remoção dos microcontaminantes em estações de tratamento de esgoto	43
3.5 Tecnologias alternativas para remoção dos microcontaminantes.....	47
3.5.1 <i>Sorção em carvão ativado</i>	<i>47</i>
3.5.2 <i>Filtros bioativos.....</i>	<i>49</i>
3.6 Legislação aplicada aos fármacos e desreguladores endócrinos.....	50
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	54
4.1 Área de estudo	54
4.2 Descrição do aparato experimental e condições operacionais.....	54
4.2.1 <i>Sistema de polimento.....</i>	<i>55</i>
4.2.2 <i>Condições operacionais</i>	<i>58</i>
4.3 Microcontaminantes alvo, amostragem, e análises do sistema.....	58
4.3.1 <i>Preparação das amostras e extração dos compostos alvo.....</i>	<i>60</i>
4.3.2 <i>Análise dos fármacos e desreguladores endócrinos.....</i>	<i>62</i>
4.4 Análise estatística dos dados.....	63
4.5 Metodologia e análises empregadas para realização do teste rápido de Coluna em Pequena Escala (RSSCT – Rapid Small-Scale Column Test).....	64
4.5.1 <i>Montagem das colunas de adsorção e do aparato experimental.....</i>	<i>64</i>
4.5.2 <i>Condições operacionais, amostragem e análises.....</i>	<i>66</i>
4.5.3 <i>Determinação da capacidade de adsorção através da taxa de absorbância.....</i>	<i>68</i>

5	OCORRÊNCIA DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO EFLUENTE TRATADO DA ETE AVALIADA E SEUS RESPECTIVOS NÍVEIS DE REMOÇÃO NOS FILTROS DE POLIMENTO PROPOSTOS	69
5.1	Avaliação dos parâmetros físico-químicos dos efluentes da ETE estudada e dos filtros de polimento propostos	69
5.1.1	<i>Remoção dos sólidos nas unidades de polimento propostas submetidas a diferentes TDH</i>	<i>72</i>
5.1.2	<i>Remoção da demanda química de oxigênio (DQO) nas unidades de polimento propostas, submetidas a diferentes TDH.....</i>	<i>76</i>
5.1.3	<i>Verificação dos parâmetros de oxigênio dissolvido, pH e temperatura para determinar as condições de operação das unidades de polimento propostas, submetidas a diferentes TDH</i>	<i>78</i>
5.2	Ocorrência dos fármacos e desreguladores endócrinos no efluente tratado da estação de tratamento de esgoto Arrudas em Minas Gerais	81
5.3	Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos nos filtros de polimento.....	83
5.3.1	<i>Remoção dos Estrogênios E1, E2 e EE2 nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH</i>	<i>84</i>
5.3.2	<i>Remoção dos Xenostrogênios Bisfenol A e 4-Octilfenol nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH.....</i>	<i>90</i>
5.3.3	<i>Remoção dos Anti-inflamatórios Naproxeno, Ibuprofeno, Diclofenaco e Paracetamol nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH</i>	<i>96</i>
5.3.4	<i>Remoção dos Antilipêmico Genfibrozila nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH</i>	<i>104</i>
6	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS COLUNAS DE POLIMENTO	108
6.1	RSSCT para lambda 300 nm	108
6.2	RSSCT para lambda 410 nm	110
6.3	RSSCT para lambda 460 nm	111
6.4	Verificação dos microcontaminantes no RSSCT.....	112
7	CONCLUSÕES	116
8	RECOMENDAÇÕES	119
9	REFERÊNCIAS	120
10	APÊNDICE.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Principais rotas de contaminação do ambiente por microcontaminantes.....	8
Figura 3.2 - Entrada dos microcontaminantes por diferentes locais no ambiente aquático	11
Figura 3.3 - Estruturas químicas dos estrogênios: (a) estrona – E1; (b) estradiol – E2; (c) etinilestradiol – EE2.....	23
Figura 3.4 – Estrutura química do Bisfenol A.....	26
Figura 3.5 – Formulação química do nonilfenol (a) e do octilfenol (b)	29
Figura 3.6 - Estruturas químicas dos anti-inflamatórios: (a) Ibuprofeno, (b) Naproxeno (c) Diclofenaco; (d) Paracetamol.....	32
Figura 3.7 - Estrutura química do antilipêmico Genfibrozila.....	34
Figura 3.8 – Comparação da curva de transpasse para um caso ideal e real	39
Figura 4.1 - Esquema do aparato experimental	54
Figura 4.2 - (A) Bomba de Esgoto	55
Figura 4.3 - (B) Pré-Filtro e (C) Reservatório	55
Figura 4.4 - (C) Reservatório, (D) bomba peristáltica e (E) colunas de acrílico.....	55
Figura 4.5 – Projeto das colunas de polimento.....	56
Figura 4.6 – Colunas de polimento em operação na ETE Arrudas	56
Figura 4.7 – Areia.....	57
Figura 4.8 - Vermiculita	57
Figura 4.9 – Carvão vegetal não ativado	57
Figura 4.10 - Carvão vegetal ativado	57
Figura 4.11 - Esquema da montagem do aparato para extração das amostras	61
Figura 4.12 - Estrutura de montagem para extração das amostras	61
Figura 4.13 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas	62
Figura 4.14 – Esquema de montagem das colunas para o teste rápido	65
Figura 4.15 – Teste de colunas sem cobertura	66

Figura 4.16 - Teste de colunas com cobertura.....	66
Figura 5.1 - Sólidos Suspensos – Fase I.....	72
Figura 5.2 - Remoção dos Sólidos Suspensos – Fase I.....	72
Figura 5.3 - Sólidos Suspensos – Fase II.....	73
Figura 5.4 - Remoção dos Sólidos Suspensos – Fase II.....	73
Figura 5.5 - Sólidos Dissolvidos – Fase I.....	74
Figura 5.6 - Remoção dos Sólidos Dissolvidos – Fase I.....	74
Figura 5.7 - Sólidos Dissolvidos – Fase II.....	75
Figura 5.8 - Remoção dos Sólidos Dissolvidos – Fase II.....	75
Figura 5.9 - DQO – Fase I.....	76
Figura 5.10 - Remoção da DQO – Fase I.....	76
Figura 5.11 - DQO – Fase II.....	77
Figura 5.12 - Remoção da DQO – Fase II.....	77
Figura 5.13 – Nível de OD para Fase I.....	79
Figura 5.14 - Nível de OD para Fase II.....	79
Figura 5.15 - pH para Fase I.....	80
Figura 5.16 – pH para Fase II.....	80
Figura 5.17 - Temperatura para Fase I.....	80
Figura 5.18 – Temperatura para Fase II.....	80
Figura 5.19 – Concentração de E1 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	84
Figura 5.20 – Nível de remoção do E1 no sistema de polimento – Fase I.....	84
Figura 5.21 – Concentração de E1 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	85
Figura 5.22 – Nível de remoção do E1 no sistema de polimento – Fase II.....	85
Figura 5.23 – Concentração de E2 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	87

Figura 5.24 – Nível de remoção do E2 no sistema de polimento – Fase I	87
Figura 5.25 - Concentração de EE2 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	88
Figura 5.26 - Nível de remoção do EE2 no sistema de polimento – Fase I	88
Figura 5.27 - Concentração do BPA para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	91
Figura 5.28 - Nível de remoção do BPA no sistema de polimento – Fase I.....	91
Figura 5.29 - Concentração do BPA para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	92
Figura 5.30 - Nível de remoção do BPA no sistema de polimento – Fase II	92
Figura 5.31 - Concentração do OCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	94
Figura 5.32 - Nível de remoção do OCT no sistema de polimento – Fase I	94
Figura 5.33 - Concentração do OCT afluente e efluente do sistema de polimento Fase II.....	95
Figura 5.34 - Nível de remoção do OCT no sistema de polimento – Fase II.....	95
Figura 5.35 - Concentração do IBP para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	97
Figura 5.36 - Nível de remoção do IBP no sistema de polimento – Fase I.....	97
Figura 5.37 - Concentração do IBP para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	98
Figura 5.38 - Nível de remoção do IBP no sistema de polimento – Fase II.....	98
Figura 5.39 - Concentração do DCF para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	99
Figura 5.40 - Nível de remoção do DCF no sistema de polimento – Fase I.....	99
Figura 5.41 - Concentração do DCF para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	100
Figura 5.42 - Nível de remoção do DCF no sistema de polimento – Fase II	100
Figura 5.43 - Concentração do PCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	101
Figura 5.44 - Nível de remoção do PCT no sistema de polimento – Fase I.....	101

Figura 5.45 - Concentração do PCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	102
Figura 5.46 - Nível de remoção do PCT no sistema de polimento – Fase II.....	102
Figura 5.47 - Concentração do GFB para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I	104
Figura 5.48 - Nível de remoção do GFB no sistema de polimento – Fase I.....	104
Figura 5.49 - Concentração do GFB para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II	105
Figura 5.50 - Nível de remoção do GFB no sistema de polimento – Fase II	105
Figura 6.1 – Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 300 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado.....	108
Figura 6.2 - Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 410 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado.....	110
Figura 6.3 - Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 460 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado.....	111
Figura 6.4 – Teste RSSCT - Ibuprofeno.....	114
Figura 6.5 - Teste RSSCT - Genfibrozila.....	114
Figura 6.6 - Teste RSSCT – E1	114
Figura 6.7 - Teste RSSCT – E2	114
Figura 6.8 - Teste RSSCT – EE2.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Categorias, subclasses dos microcontaminantes e as suas principais origens.....	1
Tabela 1.2 - Remoção dos microcontaminantes por diferentes vias e tipos de tratamento.....	4
Tabela 3.1 – Substâncias consideradas DE e suas respectivas subclasses	9
Tabela 3.2 – Alguns fármacos e suas respectivas subclasses	10
Tabela 3.3 – Excreção metabólica de fármacos comumente encontrados nos esgotos.....	12
Tabela 3.4 – Concentrações de microcontaminantes encontradas em afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto em diferentes locais do mundo.....	14
Tabela 3.5 - Concentrações de microcontaminantes encontradas em afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto no Brasil	15
Tabela 3.6 - Potencial para sorção em matrizes sólidas dos microcontaminantes relevantes ..	38
Tabela 3.7 – Coeficiente de biodegradabilidade para alguns compostos alvo	41
Tabela 3.8 – Avaliação da remoção de alguns microcontaminantes em tratamento secundário para várias ETE do mundo	46
Tabela 4.1 – Características dos materiais filtrantes componentes das colunas de polimento.	57
Tabela 4.2 – Principais condições operacionais das colunas de polimento.....	58
Tabela 4.3 - Parâmetros de validação do método analítico	63
Tabela 4.4 – Condições operacionais para o RSSCT	66
Tabela 5.1 – Identificação dos pontos amostrais com a composição de cada coluna de polimento.....	69
Tabela 5.2 - Características físico-químicas do efluente tratado pela ETE Arrudas, pela unidade de polimento e chuva acumulada no período de amostragem da Fase I.....	70
Tabela 5.3 - Características físico-químicas do efluente tratado pela ETE Arrudas, pela unidade de polimento e chuva acumulada no período de amostragem da Fase II.....	71
Tabela 5.4 – Concentrações (ng/L) médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados no efluente tratado da ETE Arrudas	81
Tabela 5.5 - Avaliação do sistema de polimento proposto para remoção dos microcontaminantes encontrados no efluente tratado da ETE Arrudas	107

Tabela 6.1 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 300 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes.....	109
Tabela 6.2 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 410 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes.....	111
Tabela 6.3 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 460 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes.....	112
Tabela 6.4 – Microcontaminantes detectados nos <i>RSSCT</i> e respectivas concentrações afluentes e efluentes	113
Tabela 10.1 – Condições Cromatográficas para o GC-MS	143
Tabela 10.2 – Estatística descritiva das concentrações dos microcontaminantes investigados nos efluentes das colunas de polimento – FASE I	144
Tabela 10.3 – Estatística descritiva das concentrações dos microcontaminantes investigados nos efluentes das colunas de polimento – FASE II	145

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

4-TBP - 4-tert-butilfenol

AAS – Ácido Acetil Salicílico

AP - Alquifenóis

APEO - Alquilfenóis etoxilados

BDE - Octabromodifenil éter

BPA – Bisfenol A

BSTFA – Trifluoroacetamida

CAG - Carvão ativado granular

CAP - Carvão ativado em pó

CEAM - Centro de educação ambiental

COPASA - Companhia de Saneamento de Minas Gerais

DA – Dalton

DCF - Diclofenaco

DDT - Diclorodifeniltricloreto

DE – Desreguladores Endócrinos

DEHP - Di-2-(2-etil-hexil) ftalato

DEP - Dietil ftalato

DEQUI - Departamento de Química

DES - Dietilestilbestrol

DESA - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

DINP - Di-iso-nonil ftalato

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E1 – Estrona

E2 - 17 β -estradiol

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético

EE2 - 17 α -etinilestradiol

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EUA – Estados Unidos da América

FRTL-5 - Célula linear folicular tireoidiana do rato (*Rat Thyroid Follicular Cell Line*)

GC/MS - Cromatografia gasosa / espectrometria de massas

GFB - Genfibrozila

GH3 – Hormônio do crescimento 3 (*Growth hormone 3*)

HMG-CoA - Hidroxi-metil-glutaril-CoA redutase

IBP - Ibuprofeno

K_a - Constante de dissociação ou acidez

K_{bio} - Coeficiente de biodegradação

K_d - Coeficiente de distribuição

K_H - Constante da Lei de Henry

K_{OW} - Coeficiente de partição octanol/água

LAS - Alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear

LDM - Limite de detecção do método;

LND – Limite não detectável

LPL - Lípase lipoproteica

LQM - Limite de quantificação do método

NP - Nonilfenol

NPX - Naproxeno

OCT - Octilfenol

OD – Oxigênio Dissolvido

OMS – Organização Mundial da Saúde

OP - Octilfenol

PCB - Bifenilas Policloradas

PCT – Paracetamol

PEAD - Polietileno de alta densidade

PET - Polietileno tereftalato

POA – Processos oxidativos avançados

PP - Polipropileno

PPAR-alfa - Peroxissomas-alfa

PVC - Policloreto de vinila

RSSCT – Teste rápido de coluna em pequena escala (*Rapid Small-Scale Column Test*)

SCTEE - Comité Científico da Toxicidade e Ecotoxicidade e do Ambiente (*Scientific Committee for Toxicity and Ecotoxicity and the Environment*)

SD - Sólidos dissolvidos

SH – Substâncias Húmicas

SPE - Extração em fase sólida (*Solid phase extraction*)

SST - Sólidos suspensos totais

TBBA - Tetrabromobisfenol A

TDH - Tempo de detenção hidráulico

TCMS – Trimetilclorosilano

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

UV – Ultra Violeta

VLDL - Lipoproteínas de muito baixa densidade

ZTM – Zona de transferência de massa

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a presença de microcontaminantes no ambiente aquático tornou-se um problema ambiental e de crescente preocupação mundial (LUO *et al.*, 2014), uma vez que o vultoso desenvolvimento de indústrias e tecnologias tem resultado na produção de compostos químicos que estão diretamente associados ao aumento da concentração desses poluentes nos corpos hídricos (BOLONG *et al.*, 2009).

Os microcontaminantes são divididos em seis grandes categorias, sendo elas: os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas (LUO *et al.* 2014). Dentro dessas categorias existem inúmeras subclasses que compõem uma gama de microcontaminantes existentes. A Tabela 1.1 apresenta as classes de microcontaminantes, assim como suas principais subclasses e os ambientes onde se encontram em maior concentração.

Tabela 1.1 - Categorias, subclasses dos microcontaminantes e as suas principais origens

Categorias	Subclasses	Principais fontes de contaminação
Fármacos	Reguladores de apetite, anticonvulcionante, antibióticos, β -bloqueadores, anti-inflamatórios.	Efluentes domésticos e de hospitais.
Produtos de higiene pessoal	Fragrâncias, Filtros solares, inseticidas e repelentes.	Efluentes domésticos
Hormônios esteroides	Estrogênios	Efluentes domésticos (devido à excreção)
Surfactantes	Surfactantes não iônico	Efluentes doméstico e industriais.
Produtos químicos industriais	Plásticos (PET, PVC, PEAD, PP, outros)	Efluentes domésticos e industriais.
Pesticidas	Inseticidas e Fungicidas	Despejo na agricultura e efluentes industriais.

Fonte: LUO *et al.*, 2014.

Os microcontaminantes estão presentes em efluentes domésticos e industriais, águas superficiais e subterrâneas, em sedimentos e até mesmo em água potável, em menor concentração (BENFENATI *et al.*, 2003; DURHAN *et al.*, 2006; FERNANDEZ; IKONOMOU; BUCHANAN, 2007; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; TERNES, T. A.; KRECKEL; MUELLER, 1999).

Esses compostos possuem inúmeras vias de entrada no ambiente, sendo uma das principais os lançamentos dos efluentes sanitários, mesmo que tratados em nível secundário (KOLPIN *et al.*, 2002; NAKADA *et al.*, 2006; SNYDER *et al.*, 2003; TAN *et al.*, 2007).

Uma das preocupações importantes e relacionadas a essas substâncias é a sua toxicidade que pode produzir efeitos adversos em organismos expostos a concentrações traço (LUO *et al.*, 2014). A ocorrência de microcontaminantes no ambiente aquático tem sido frequentemente associada ao aumento de incidência de câncer, desregulação endócrina e a resistência de microrganismos a antibióticos (FENT *et al.*, 2006; PRUDEN *et al.*, 2006).

Com relação à legislação mundial atual, pode-se afirmar que não existem diretrizes ou normas que regulamentem o descarte para a maioria dos microcontaminantes (LUO *et al.*, 2014). Alguns países adotam regimento para uma pequena parcela desses compostos. Como exemplo o Canadá, que por meio do *Canadian Environmental Protection Act, 1999*, reconheceu como tóxicas as substâncias nonilfenol e etoxilatos de nonilfenol dentre outras. Outro exemplo é a União Europeia, que a partir da Diretiva 2008 / 105 / CE e suas atualizações (Diretiva 2013/39/CE) adotou normas de qualidade ambiental a serem seguidas em relação a compostos como octilfenol, nonilfenol, bisfenol A, DEHP e diuron. O Reino Unido já assinalou a regulamentação com limites de emissão de 0,4ng/L, 0,035 ng/L e 100 ng/L para microcontaminantes como o E2 (17β-estradiol), o EE2 (17α-etinilestradiol) e o diclofenaco respectivamente. No Brasil, a legislação em vigor aplicável às águas de consumo humano não versa a respeito de valores guia, quando se refere aos fármacos e desreguladores endócrinos, uma vez que estes compostos não estão incluídos nos parâmetros a serem monitorados.

Os microcontaminantes apresentam-se, na maioria das vezes, em concentrações vestigiais nos corpos d'água, com quantidades expressas em µg/L ou ng/L. Ademais, possuem uma enorme diversidade, dificultando o desenvolvimento de processos de identificação e quantificação, criando um enorme desafio no que tange à regulamentação e, principalmente, ao tratamento dessas substâncias, já que nem as estações de tratamento de esgoto (ETE), nem as estações de tratamento de água (ETA) são concebidas para remover esse tipo de composto. Porém, mesmo estando presentes em concentrações vestigiais, alguns microcontaminantes apresentam toxicidade considerável e são considerados um problema ambiental e de saúde pública (LOU *et al.*, 2014,).

Dentre as subclasses de microcontaminantes, explicitadas na Tabela 1.1, as consideradas como desreguladores endócrinos (DE) e os anti-inflamatórios são substâncias importantes a serem investigadas em maior profundidade, principalmente devido às adversidades que estes produtos podem causar no meio ambiente (BILA & DEZOTTI, 2007). A esses compostos adicionam-se os antibióticos, que, podem ensejar a criação de um grupo de bactérias super-resistentes em razão de seu uso indiscriminado (KÜMMERER, 2001).

Em relação à degradação dos microcontaminantes, de acordo com Cirja *et al.* (2008), os principais mecanismos de remoção ocorrem por meio de volatilização, fotodegradação, degradação biológica e sorção (adsorção ou absorção). Dentro das ETE em operação no Brasil, inúmeras unidades utilizam destes mecanismos para promover o tratamento do esgoto bruto. Sendo assim, uma pequena parte dos microcontaminantes é removida por acaso nessas unidades (LUO *et al.*, 2014).

Dentre os mecanismos supracitados, a sorção e a biodegradação têm grande destaque no tratamento dos microcontaminantes. Contudo, as vias de remoção não seguem uma regra geral. Isto ocorre, pois os mecanismos responsáveis pela degradação desse tipo de composto dependem das propriedades físico-químicas dos contaminantes, da origem e composição das águas residuárias, dos parâmetros operacionais da ETE (como tempo de detenção hidráulica e idade do lodo) e das características dos efluentes como, temperatura e pH (CIRJA *et al.*, 2008; LIU, Z.-H. *et al.*, 2015).

São inúmeras as formas específicas de tratamento de microcontaminantes em efluente sanitário. Entretanto, nem todas são eficientes e economicamente viáveis. Corroborando com as vias de remoção citadas, CIRJA *et al.* (2008) e LUO *et al.* (2014) indicam como principais unidades de remoção dos microcontaminantes os filtros com carvão ativado (granular ou em pó), os processos oxidativos avançados (POA), os biorreatores de membranas e filtros que proporcionem o crescimento de um biofilme aderido ao meio suporte (bioativos). A Tabela 1.2 apresenta dados de alguns trabalhos publicados que mostram a remoção de alguns microcontaminantes em determinados tipos de tratamento de esgoto.

Tabela 1.2 - Remoção dos microcontaminantes por diferentes vias e tipos de tratamento

Microcontaminante	Tipo de Tratamento	Via de Remoção	Eficiência	Referência
Diclofenaco (Anti-inflamatório)	Filtro de Carvão granular	Sorção	99% / >98%	KOVALOVA <i>et al.</i> , (2013a); GROVER <i>et al.</i> , (2011)
	POA	Fotocatálise	>90%	SUI <i>et al.</i> , (2010)
	Reator com meio bioplástico inerte	Remoção Biológica	>80%	FALÅS <i>et al.</i> , (2012)
17β-estradiol (E2 – hormônio)	Filtro de Carvão ativado granular	Sorção	>43%	HERNÁNDEZ-LEAL <i>et al.</i> , (2011)
	POA	Fotocatálise	>83%	GERRITY <i>et al.</i> , (2011)
	Reator com meio bioplástico inerte	Remoção Biológica	68%	BALEST <i>et al.</i> , (2008)
17α-etinilestradiol - (EE2 – hormônio)	Filtro de Carvão ativado em pó	Sorção	>43%	HERNÁNDEZ-LEAL <i>et al.</i> , (2011)
	Membranas de Filtração (nanofiltração)	Sorção/Remoção Biológica	90%	RÖHRICHT <i>et al.</i> , (2009); YANGALI-QUINTANILLA <i>et al.</i> , (2011)
	Reator com meio bioplástico inerte	Remoção Biológica	81%	FORREZ <i>et al.</i> , (2009)
Amoxicilina (Antibiótico)	Filtro de Carvão ativado granular	Sorção	>90%	DIAS FILHO <i>et al.</i> , (2010)
	POA	Fotocatálise	97%	SOUZA 2013
Antrazina (Herbicida)	POA	Fotocatálise	69%	DE LA CRUZ <i>et al.</i> , (2012)
	Membranas de Filtração (nanofiltração)	Sorção/Remoção Biológica	97%	RÖHRICHT <i>et al.</i> , (2009)
	Reator com meio bioplástico inerte	Remoção Biológica	58%	FALÅS <i>et al.</i> , (2012)

Observa-se que tecnologias de tratamento como os processos oxidativos avançados, filtros com carvão ativado e biorreatores de membranas são, na grande maioria das vezes, extremamente eficientes na remoção dos microcontaminantes. Contudo, unidades que utilizam desse tipo de tecnologia são onerosas e de complexa operação (BRANDT, 2012), o que as torna de difícil implantação.

Todavia, unidades que possuem leito bioativo proporcionam remoção biológica satisfatória dos microcontaminantes a um baixo custo de implantação, além de possuírem fácil operação (PAREDES *et al.*, 2016). Assim, a remoção biológica destes compostos constitui um dos principais mecanismos a serem considerados para a remoção de microcontaminantes. Porém, tal mecanismo ainda tem sido pouco estudado, com a função de degradação de microcontaminantes em ambientes contaminados.

Considerando a importância do tema e as lacunas do atual estado da arte, no presente trabalho propõe-se estudar a degradação dos microcontaminantes por meio de uma unidade de polimento de efluentes domésticos, projetada para que haja a conjugação dos mecanismos de adsorção e remoção biológica pela utilização dos leitos bioativos e meios adsorventes de baixo custo. A unidade foi projetada para que o material suporte permita o crescimento aderido de um biofilme rico em microrganismos e que os materiais adsorventes promovam a sorção dos microcontaminantes. Assim aumentar-se-á a biodisponibilidade dos microcontaminantes no meio, de forma que microrganismos formados no biofilme consigam degradá-los mais facilmente. (PAREDES *et al.*, 2016).

Sendo assim, espera-se que este estudo, contribua para uma melhoria no que tange o tratamento desse tipo de contaminante, por vias biológicas e de sorção, através de unidades de baixo custo e fácil operação a serem instaladas em estações de tratamento de esgoto.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a remoção de 11 (onze) microcontaminantes (fármacos e desreguladores endócrinos) em filtros de polimento, preenchidos com diferentes materiais filtrantes, utilizando-os como tratamento terciário em estações de tratamento de esgoto.

2.2 *Objetivos específicos*

- Verificar os níveis de ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos no efluente da maior estação de tratamento de esgotos da cidade de Belo Horizonte, onde unidades de polimento estão instaladas.
- Avaliar o nível de remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos nas unidades de polimento propostas, preenchidas com diferentes materiais filtrantes e submetidas a diferentes taxas de aplicação hidráulica.
- Determinar a capacidade de adsorção dos meios filtrantes da unidade de polimento na remoção dos microcontaminantes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 **Contextualização e ocorrência dos microcontaminantes em ambientes aquáticos**

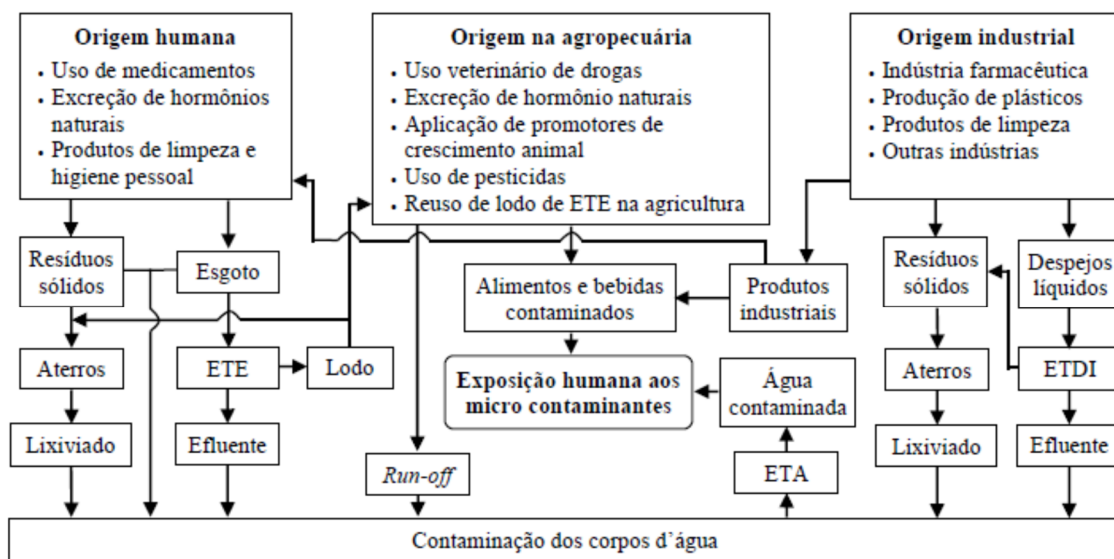
Com o avanço das tecnologias de produção de inúmeros consumíveis utilizados para melhoria da qualidade de vida dos seres humanos, principalmente a partir da 2ª Grande Guerra Mundial, as indústrias, através dos descartes de sua produção, muitas das vezes ainda inadequados e indiscriminados, expuseram o meio ambiente a uma ampla variedade de substâncias e compostos químicos, hoje reconhecidos como potenciais prejudiciais à fauna, à flora e à saúde pública, constituindo desde então um grande fator de risco ambiental (MIERZWA & AQUINO, 2009).

Dentre a gama de produtos desenvolvidos como forma de melhoria na qualidade de vida dos seres humanos pode-se citar principalmente os fármacos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, que compõem atualmente a grande maioria das classes dos contaminantes emergentes presentes no meio ambiente. O termo microcontaminantes, usualmente utilizado na literatura e documentos técnicos, é aplicável aos contaminantes emergentes supracitados e decorre de o fato desses compostos estarem presentes no meio ambiente em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$).

Nas últimas décadas o estudo e monitoramento no meio ambiente dos microcontaminantes vêm ganhando grande interesse da comunidade científica, principalmente pelo reconhecimento dos seus efeitos adversos à saúde humana e animal, principalmente quando relacionados à toxicidade, perturbação endócrina e a seleção de bactérias patogênicas resistentes (KOLPIN *et al.*, 2002; NAKADA *et al.*, 2006; SNYDER *et al.*, 2003; TAN *et al.*, 2007).

As principais fontes de entrada dos microcontaminantes no meio ambiente são as vias lançamento de esgoto doméstico bruto e de efluentes tratados de estações de tratamento de esgoto (SODRÉ, 2010; DI CARRO, 2010). Outras vias que podem ser citadas são os descartes de produtos agrícolas e industriais sem controle no meio ambiente e o lançamento de efluentes hospitalares.

Os principais locais afetados com a poluição por microcontaminantes são os ambientes aquáticos, aos quais se podem citar as águas superficiais, águas subterrâneas e águas para consumo. A figura 3.1 mostra um fluxograma com as principais vias de contaminação dos microcontaminantes no meio ambiente e o destino final destes poluentes.



ETE e ETDI = Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA = Estação de Tratamento de Água

Figura 3.1 – Principais rotas de contaminação do ambiente por microcontaminantes

Fonte: BRANDT, 2012.

Dentre os microcontaminantes mais encontrados nos ambientes aquáticos é importante salientar a presença de substâncias denominadas Desreguladores Endócrinos (DE). Os DE são capazes de interferir no funcionamento normal do sistema endócrino de humanos e de animais, mesmo em baixas concentrações (ng/L a µg/L), alterando uma ou mais funções de glândulas que regem o funcionamento de um determinado organismo, causando efeitos adversos aos órgãos afetados, como por exemplo a multiplicação indiscriminada de células cancerígenas. (TSUTSUMI, 2005).

Os DE estão presentes em um considerável número de compostos de diferentes classes, como por exemplo, nos fármacos, nos produtos de higiene pessoal, nos produtos veterinários, nos pesticidas, nos produtos industriais e nos aditivos alimentares (LAPWORTH, 2012). Esses compostos podem ser classificados em dois macro grupos, sendo um deles os DE de origem antropogênica, ou xenoestrogênicos e os DE origem biogênica. Estes são subdivididos em estrogênios, presentes no metabolismo humano e animal (ex: progesterona e testosteronas) e em fitoestrogênios, presentes no metabolismo das plantas. Aqueles podem ser representados pelos hormônios sintéticos de pílulas anticoncepcionais ou utilizados na pecuária animal. Outra aplicação comumente utilizada para os xenoestrogênicos é o uso na indústria e na agricultura, como os agrotóxicos (ex: atrazina, lindano, clordano, dieldrin e hexaclorobenzeno), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, surfactantes não iônicos (alquilfenóis), dioxinas entre outros (DI CARRO, 2010; GHISELLI, 2007).

Uma enorme quantidade de compostos químicos é considerada desreguladores endócrinos, entretanto, essas substâncias podem apresentar diferentes características físico-químicas, sendo enquadradas em subclasses distintas. A Tabela 3.1 apresenta algumas substâncias classificadas como desreguladores endócrinos e suas respectivas subclasses.

Tabela 3.1 – Substâncias consideradas DE e suas respectivas subclasses

Substância	Subclasse
Dietl falto (DEP)	Plastificante
Di-2-(2-etil-hexil) falto (DEHP)	
Di-isso-mongil falto (DINP)	
DDT (2,2 bis-p-clorofila- 1,1,1-tricloroetano)	Inseticida
Deltametrin	
Carbofurano	
Vinclozolina	Fungicida
Carbendazina	
Propiconazol	
Atrazina	Herbicida
Linuron	
Nonilfenol	Nonilfenol
Octilfenol	
Bisfenol A (BPA)	Surfactante
Octabromodifenil éter (BDE octa)	Retardantes de chama
Decabromociclodifenil éter (BDE 209)	
Tetrabromobisfenol A (TBBA)	
Isoflavona	Fitoestrogênios
Lignanas:	
Estrona (E1)	Estrógenos naturais
17 β -estradiol (E2)	
Dietilestilbestrol (DES)	Estrógenos artificiais
17 α -etinilestradiol (EE2)	
Zinco, Cádmio, Mercúrio	Metais Pesados

Fonte: Adaptado de BILA & DEZZOTTI ,2007.

Outras classes de microcontaminantes que são muito presentes no ambiente aquático e se mostram vinculadas às contaminações dos corpos hídricos são os fármacos e produtos de higiene pessoal. Dentre esses se destacam os antibióticos, os anti-inflamatórios, os anti-hipertensivos e os β -bloqueadores. Os fármacos são compostos ativos complexos que podem ser utilizados por via oral, através de aplicação tópica, ou com injeções. Após a entrada no organismo, essas substâncias são absorvidas, distribuídas, metabolizadas, e excretadas nas fezes e urina (JIANG; et al., 2013). Ao contrário da maioria dos fármacos, os produtos de higiene pessoal, não estão sujeitos a alterações metabólicas, entrando no ambiente de forma inalterada (TERNES, 2004)

Esses compostos, em sua maioria, são biologicamente ativos e muito solúveis em água, o que lhes confere a característica de não serem facilmente biodegradáveis e terem, na maioria dos casos, como destino final os corpos hídricos (JIANG *et al.*, 2013). A grande preocupação em relação a esses contaminantes não é sua toxicidade aguda, mas sim sua toxicidade crônica e sua forte presença no ambiente aquático, já que diferente dos outros microcontaminantes, cujas concentrações no meio ambiente tenderão a diminuir devido às legislações específicas, é esperado que a concentração de fármacos e produtos de higiene pessoal aumente, uma vez que seus efeitos são extremamente benéficos à saúde e sua utilização se torna indispensável para muitos casos (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Dentre os fármacos mais encontrados em ambientes aquáticos, pode-se destacar o ibuprofeno e o diclofenaco na classe dos anti-inflamatórios. Com relação aos reguladores lipídicos o bezafibrato é o medicamento mais versado na literatura. Para os antibióticos, devido à grande variedade dessas substâncias, têm-se como os mais comumente encontrados nos ambientes aquáticos as penicilinas, as tetraciclina, as sulfonamidas e as fluoroquinolonas (SANTOS, 2010). A Tabela 3.2 mostra alguns fármacos encontrados no ambiente aquático e suas respectivas subclasses.

Tabela 3.2 – Alguns fármacos e suas respectivas subclasses

Substância	Subclasse
Atenolol	Anti-hipertensivo
Azitromicina	
Tetraciclina	Antibióticos
Sulfonamida	
Fluoroquinolonas	
Trimetoprima	
Penicilinas	
Diclofenaco	Anti-inflamatórios
Ibuprofeno	
Naproxeno	
Metformina	Antihiperglicêmico
Bezafibrato	
Genfibrozila	Antilipêmico
Miconazol	
Fluconazol	Antiulceroso
Cimetidina	

Fonte: Adaptado de QUARESMA, 2014.

Alguns dos microcontaminantes estão presentes em maior concentração em determinados pontos responsáveis pela poluição do ambiente aquático. Por exemplo, o efluente agrícola é mais rico em agrotóxicos e pesticidas, enquanto o efluente de hospitais e indústrias possui em maior quantidade fármacos e metais pesados respectivamente. A identificação e caracterização dos efluentes destes locais se tornam cada vez mais importantes para um tratamento específico dos microcontaminantes antes que atinjam os corpos d'água (MULDER *et al.*, 2015). A Figura 3.2 mostra as principais vias de contaminação dos corpos hídricos, corroborando com o fluxograma apresentado na Figura 3.1, contudo, identifica a presença dos microcontaminantes mais abundantes no meio ambientes, atrelando-os ao local de despejo.

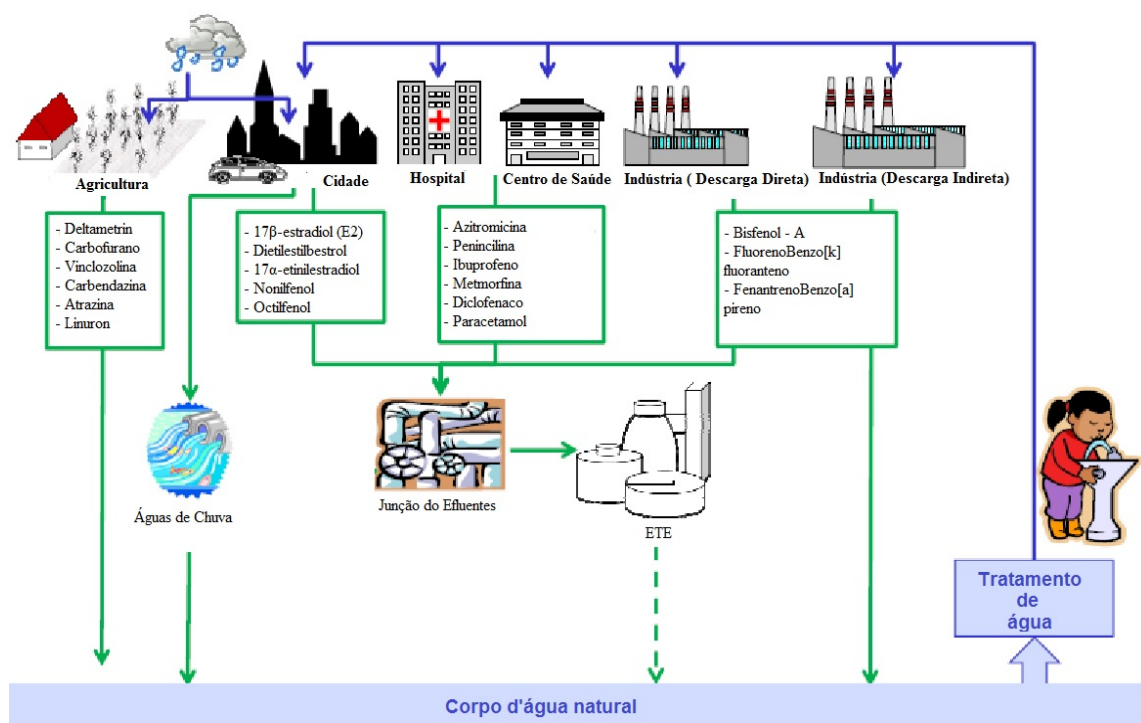


Figura 3.2 - Entrada dos microcontaminantes por diferentes locais no ambiente aquático
Fonte: Adaptado de MULDER *et al.*, 2015

Inúmeros estudos abordando a ocorrência recente dos microcontaminantes foram realizados com o intuito de quantificar a concentração típica desses poluentes para os diversos tipos de ambientes contaminados. Dentre esses inclui-se os afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto, as águas subterrâneas e as águas para o consumo. Esses trabalhos mostraram que há uma gama de microcontaminante presentes nessas diferentes matrizes ambientais e em concentrações variadas (LUO *et al.* 2014).

3.1.1 Presença dos microcontaminantes no esgoto

As concentrações típicas de microcontaminantes em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto são significativamente distintas de um lugar para outro. Isso ocorre, principalmente, devido às questões culturais, de políticas públicas (principalmente no que tange ao descarte de resíduos), de padrão de consumo, às atividades agrícolas e industriais desempenhadas nesses locais e também ao tipo de tratamento empregado nas ETE, atrelado às eficiências de remoção desses microcontaminantes por essas estações (JELIĆ *et al.*, 2012).

Como forma de exemplificar as diferenças no aporte e concentrações dos microcontaminantes em diferentes lugares reportados pela literatura, observa-se o trabalho desenvolvido por Choi *et al.*, (2008) que relataram a ocorrência de acetaminofeno, carbamazepina, cimetidina, diltiazem, sulfametoxazol e trimetoprima em concentrações elevadas (10 µg/L) em esgoto bruto na Coreia. Níveis ainda mais elevados (>10 µg/L) de outras substâncias como acetaminofeno, tramadol, codeína, gabapentina e atenolol foram detectados, em matriz semelhante (esgoto bruto), no País de Gales, no Reino Unido. De acordo com, Kasprzyk-Hordern *et al.*, (2009), isso pode ser explicado devido às elevadas quantidades destes diferentes fármacos consumidos e dispensados nesses países.

Outro fator importante a ser considerado no aporte de microcontaminantes, especificamente os fármacos, no esgoto bruto, se refere ao metabolismo desses compostos no organismo dos seres humanos. Os fármacos são metabolizados no corpo humano e consequentemente excretados pelo organismo. A taxa de excreção de cada fármaco desempenha um papel importante na introdução desses microcontaminantes no efluente sanitário, sendo que uns apresentam maior taxa de excreção em relação a outros. A Tabela 3.3 apresenta as taxas de excreção de alguns fármacos comumente encontrados nos esgotos.

Tabela 3.3 – Excreção metabólica de fármacos comumente encontrados nos esgotos

Taxa de excreção	Fármacos
Muito baixa ($\leq 5\%$)	Ácido acetilsalicílico, Carbamazepina, Gemfibrozila, Ibuprofeno.
Baixa (6% – 39%)	Diclofenaco, Metoprolol, Sulfametoxazol
Moderada (40% - 69%)	Bezafibrato, Trimetoprima
Alta ($\geq 70\%$)	Amoxicilina, Ciprofloxacina, Tetraciclina

Fonte: LOU *et al.*, 2014.

De acordo com Lou *et al.*, (2014), os compostos farmacêuticos com baixas taxas de excreção nem sempre estão presentes em baixas concentrações nos esgotos. Isto é possível, pois as baixas taxas de excreção podem ser compensadas pela utilização em grande quantidade destes compostos. Ademais, em determinados locais, doenças mais comuns podem induzir a um maior consumo de medicamentos específicos.

Outro fator de suma importância com relação às concentrações dos microcontaminantes no esgoto bruto é o índice pluviométrico no período em que são feitas as coletas para amostragem dos microcontaminantes. Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) descobriram que as concentrações de fármacos e produtos de higiene pessoal dobravam no esgoto bruto quando as vazões das ETE eram menores devido ao tempo seco. Sendo assim, os autores chegaram à conclusão que a água da chuva poderia diluir a concentração dos microcontaminantes no esgoto. Outras condições climáticas, como a temperatura e o nível de radiação solar podem afetar também a concentração dos microcontaminantes nas estações de tratamento de esgoto (LOU, *et al.*, 2014).

No cenário mundial, para a maioria dos microcontaminantes presentes no esgoto bruto, a concentração típica varia entre 0,1 e 10 µg/L. Entretanto, existem compostos que exibem concentrações ainda maiores às relativas encontradas nesse tipo de matriz. Como exemplo é possível citar o acetaminofeno, a cafeína, o ibuprofeno, o naproxeno e o ácido salicílico (fármacos). Dentre os pesticidas, o triclosan é o que apresenta maior concentração nos afluentes de efluente. Já para os desreguladores endócrinos, o nonilfenol e o DEHP são os que exibem as concentrações mais altas de ocorrência (para todos esses valores médios reportados na literatura são maiores 10 µg/L). Para o mesmo cenário, o esgoto tratado possui concentrações que variam de 0,001 a 1 µg/L. Dentre os microcontaminantes mais presentes nesse tipo de matriz (esgoto tratado) os compostos com as concentrações mais elevadas são o ibuprofeno, o atenolol, e o nonilfenol (SANTOS *et al.*, 2009). A elevada concentração desses contaminantes, tanto no esgoto bruto quanto no esgoto tratado, também é explicada pela facilidade de acesso da população a esses compostos, uma vez que, em muitos lugares a apresentação de receitas médicas não é necessária para adquirir os fármacos que possuem os microcontaminantes.

No Brasil, há uma grande variação na concentração dos microcontaminantes tanto para o esgoto bruto quanto para o esgoto tratado. Em alguns estudos revisados por Brandt (2012) as concentrações de microcontaminantes para o esgoto bruto variaram entre 0,02 e 85 µg/L. Para o esgoto tratado as variações foram de 0,01 a 60 µg/L.

Dentre os compostos encontrados nos afluentes e efluentes das ETE brasileiras podemos citar como os mais concentrados o paracetamol, o diclofenaco, o ibuprofeno, a estrona, o estradiol, o etinilestradiol, o bisfenol-A e o nonilfenol. As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram alguns estudos que abordaram as concentrações dos microcontaminantes alvos deste trabalho no mundo (Tabela 3.4) e outros estudos que mostram os mesmos contaminantes no cenário brasileiro em relação à concentração de ocorrência no afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto (Tabela 3.5).

Tabela 3.4 – Concentrações de microcontaminantes encontradas em afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto em diferentes locais do mundo

Subclasse	Composto	Locais de ocorrência	Afluente (µg/L)	Efluente (µg/L)
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	Grécia, Coréia, Suécia, Suíça e Reino Unido, Bósnia, Croácia e Sérvia	<0,001–94,2	<0,001–0,69
	Ibuprofeno	China, Grécia, Coréia, Suécia, Reino Unido, Estados Unidos, Bósnia, Croácia e Sérvia.	<0,004–603	*LND - 55
	Naproxeno	Grécia, Coréia, Espanha, Suécia, Reino Unido, Bósnia, Croácia e Sérvia	<0,002–52,9	<0,002–5,09
Analgésicos	Ácido Acetilsalicílico	Grécia, Espanha e Reino Unido	0,16–63,7	*LND – 0,50
	Paracetamol	Espanha e Estados Unidos	>1,78	>0,18
Antibiótico	Sulfametoxazol	França, Coréia, Espanha, Suécia, Suíça Reino Unido, Bósnia, Croácia e Sérvia	<0,002–0,98	<0,003–1,15
	Trimetoprima	China, Coréia, Espanha e Reino Unido	0,06–6,80	< 0,01–3,05
Regulador Lipídico	Genfibrozila	Grécia, Coréia, Espanha, Bósnia, Croácia e Sérvia	0,10–17,1	< 0,0025–5,24
β-Bloqueador	Atenolol	Coréia, Espanha, Suíça, Reino Unido Bósnia, Croácia e Sérvia	0,1–33,1	0,13–7,60
Estrógenos	Estrona	China França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos	0,01–0,17	<0,001–0,08
	Estradiol	China França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos	0,002–0,05	<0,001–0,007
	Etinilestradiol	China França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos	0,001–0,003	0,001–0,002
Surfactantes	Nonilfenol	China França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos	<0,03–101,6	<0,03–7,8
	Octilfenol	China França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos	<0,2–8,7	0,004–1,3
Plastificante	Bisfenol A	China França, Grécia, Estados Unidos, Bósnia, Croácia e Sérvia	<0,003–2,84	<0,012–1,530

* - LND = Limite não detectável

Fontes: Adaptado da Revisão de Lou *et al.*, (2014), Miège *et al.* (2008, 2009); Clara *et al.* (2005), Nakada *et al.*, (2006), Ibanez *et al.*, 2013 Yu & Wu, 2011, Behera *et al.*, (2011b), Gracia-Lor *et al.*, (2012) e Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009)

Tabela 3.5 - Concentrações de microcontaminantes encontradas em afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto no Brasil

Subclasse	Composto	Local de ocorrência	Afluente (µg/L)	Efluente (µg/L)
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	Mato Grosso do Sul ⁽¹⁾ , São Paulo ⁽²⁾ , Rio de Janeiro ⁽³⁾ e Minas Gerais ⁽⁴⁾	0,790 – 2,73	*LND– 0,300
	Ibuprofeno	Mato Grosso do Sul ⁽¹⁾ , São Paulo ⁽²⁾ , Rio de Janeiro ⁽³⁾ e Minas Gerais ⁽⁴⁾	0,350 – 54,20	0,007-4,84
	Naproxeno	Mato Grosso do Sul ⁽¹⁾ , São Paulo ⁽²⁾ ,	0,600 – 4,73	0,07-0,600
Analgésicos	Ácido Acetilsalicílico	Rio de Janeiro ⁽³⁾	-	<0,500
	Paracetamol	Mato Grosso do Sul ⁽¹⁾ , São Paulo ⁽²⁾ ,	0,13 -18,10	*LND – 59
Antibiótico	Sulfametoxazol	Minas Gerais ⁽⁴⁾	LND – 0,151	*LND – 0,02
	Trimetoprima	Minas Gerais ⁽⁴⁾	0,024 – 0,114	*LND – 0,075
Estrógenos	Estrona	São Paulo ⁽²⁾ , Rio de Janeiro ⁽³⁾ , Minas Gerais ⁽⁴⁾ e Curitiba ⁽⁵⁾	0,04-4,83	*LND-4,13
	Estradiol	São Paulo ⁽²⁾ , Rio de Janeiro ⁽³⁾ , Minas Gerais ⁽⁴⁾ e Curitiba ⁽⁵⁾	0,021-6,69	<0,001-5,56
	Etinilestradiol	São Paulo ⁽²⁾ , Rio de Janeiro ⁽³⁾ , Minas Gerais ⁽⁴⁾ e Curitiba ⁽⁵⁾	<0,1-5,81	*LND-5,04
Surfactantes	Nonilfenol	São Paulo ⁽²⁾	1,87	1,39
Plastificante	Bisfenol A	São Paulo ⁽²⁾ , Minas Gerais ⁽⁴⁾ e Curitiba ⁽⁵⁾	0,031 - 84,11	*LND – 7,9

* - LND = Limite não detectável

Fontes: ⁽¹⁾Américo *et al.*, (2012), ⁽²⁾Ghiselli (2006), ⁽³⁾Stumpf *et al.*, (1999), ⁽⁴⁾Brandt (2012)

⁽⁵⁾Froehner *et al.*, (2011).

Em relação aos dados apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, pode-se apreender que as concentrações dos microcontaminantes encontrados nas matrizes de esgoto bruto e esgoto tratado, diferenciaram bastante quando analisados os efluentes brasileiros em relação a outros efluentes de lugares variados do mundo. Esse fato confirma que os costumes culturais, as vocações industriais e/ou agrícolas, e o acesso facilitado aos produtos compostos por microcontaminantes, são de extrema importância na definição das características desses efluentes em relação à composição dos microcontaminantes presentes nas matrizes abordadas. Entretanto, é necessário salientar a sazonalidade (DÍAZ-TORRES *et al.*, 2013), a biodegradabilidade dos microcontaminantes, a forma de tratamento imposta nas ETE e as condições operacionais (ex.: Idade do lodo, TDH) das mesmas, como fatores fundamentais nas concentrações desses compostos nas matrizes de esgoto bruto e tratado (BRANDT 2012).

3.1.2 Presença dos microcontaminantes em águas subterrâneas e superficiais

Como já mencionado e observado nas rotas de entrada dos microcontaminantes nos ambientes aquáticos apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2, as águas superficiais e de abastecimento, são contaminadas pelos lançamentos de efluentes bruto e/ou tratado.

O nível de contaminação, principalmente das águas superficiais, está atrelado a vários fatores como, a existência ou não de outros pontos de contaminação ao longo do corpo hídrico, o fator de diluição e degradabilidade dos microcontaminantes e principalmente a qualidade do efluente final da ETE que possa intervir com lançamento no corpo d'água. Em relação às concentrações típicas dos microcontaminantes nas águas dos rios, devido a uma maior diluição dos mesmos, a tendência é que esses apresentem concentrações inferiores aos dos efluentes tratados das ETE (SUMPTER, 2010).

Entretanto, mesmo estando em menores concentrações nos corpos d'água, os microcontaminantes podem estar presentes em locais utilizados como fontes de abastecimento de água para consumo humano. Assim, a contaminação desses mananciais, pode representar um risco sanitário e ser de grande prejuízo para a saúde da população afetada (MONPELAT *et al.*, 2009). Fatores como temperatura, intensidade da luz solar e condições de oxigenação influenciam nos processos de degradação dos microcontaminantes em corpos d'água. Outros fatores como as reações foto e bioquímicas possuem também grande importância no papel de degradabilidade desses compostos nos corpos hídricos (DIAS, 2014).

Devido à maior exposição natural, e principalmente aos processos naturais físicos e biológicos, os mananciais superficiais são considerados os corpos hídricos mais poluídos em relação a outros, como por exemplo, os aquíferos subterrâneos. Todavia, os corpos d'água subterrâneos também podem ser contaminados por microcontaminantes (MONPELAT *et al.*, 2009). De acordo com Jurado *et al.*, (2012) os microcontaminantes presentes em águas subterrâneas apresentam concentrações que podem variar de ng a µg/L.

A presença de microcontaminantes em águas subterrâneas tem sido menos enfatizada na literatura se comparada com as águas superficiais e de abastecimento. São escassos os trabalhos que mostram as contaminações nesse tipo de ambiente, principalmente no Brasil. Na Europa e na América do Norte existem mais trabalhos que versam sobre o assunto.

A contaminação das águas subterrâneas por microcontaminantes resulta principalmente de lixiviados de aterros, interação da água subterrânea com a água superficial contaminada por meio de infiltração, contaminação através da infiltração de efluentes agrícolas e pesticidas ou até mesmo infiltração de fossas sépticas e dos sistemas de transporte de esgoto sanitário (AL-RIFAI; *et al.*, 2007).

Geralmente, os processos que regem o fluxo de entrada de águas superficiais em aquíferos subterrâneos podem diminuir as concentrações dos microcontaminantes nesses locais. Dentre esses processos podem ser citados a diluição, adsorção dos microcontaminantes até a entrada no aquífero e a degradação pelo tempo do processo (TEIJON *et al.*, 2010). Sendo assim, as propriedades físico-químicas dos microcontaminantes são, portanto, extremamente importantes para a transferência dessas substâncias para as águas subterrâneas.

Dentre essas características, o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é uma das mais importantes. Esse coeficiente corresponde ao equilíbrio de partição de um soluto entre uma fase orgânica composta por octanol e água destilada. Os valores elevados de K_{ow} ($> 2,5$) caracterizam compostos hidrofóbicos e com grande tendência para sorção. Compostos com $K_{ow} < 1,5$ tendem a permanecer na fase dissolvida e são mais prováveis de ocorrer nas águas subterrâneas. Dentre esses compostos pode-se citar a Trimetoprina com $K_{ow} < 1,5$ (DOUGHERTY *et al.*, 2010; KARNJANAPIBOONWONG *et al.*, 2011; BRANDT, 2012).

Com relação a contaminação das águas subterrâneas na Europa e América do Norte, em estudo realizado nos EUA, Fram; & Belitz, (2011) relataram a ocorrência de herbicidas, inseticidas e fármacos em águas subterrâneas, correlacionando esses contaminantes à poluição do ambiente estudado.

A maioria dos estudos que abordam a contaminação das águas subterrâneas por microcontaminantes mostra que os compostos encontrados estão em uma ordem de concentração menor que 100 ng/L. Dentre os compostos encontrados nos ambientes aquáticos subterrâneos, destacam-se os anti-inflamatórios, a carbamazepina, o sulfametoxazol, a cafeína e o triclosan. É importante observar que esses compostos também foram os mais comumente detectados em alguns estudos para águas superficiais e para os efluentes tratados das estações de tratamento de esgoto, evidenciando uma correlação entre a contaminação dessas matrizes com a contaminação das águas subterrâneas (KARNJANAPIBOONWONG *et al.*, 2011).

Em estudos conduzidos na Europa (27 países distintos), Loos *et al.*, (2010), encontraram inúmeros microcontaminantes em mais de 90 pontos amostrados. Dentre os contaminantes encontrados estão o ibuprofeno (concentração média de 3 ng/l), o diclofenaco (concentrações máximas de 24 ng/l), a carbamazepina (concentração média 12 ng/l), o sulfametoxazol (concentração média de 2 ng/l), o nonilfenol e o bisfenol – A (concentrações médias de 83 e 79 ng/L respectivamente). Outros estudos desenvolvidos por Vulliet & Cren-Olivé, (2011), Maeng *et al.*, (2010), Müller *et al.*, (2012), Stepien *et al.*, (2013), Postigo *et al.*, (2010), Teijon *et al.*, (2010), Barnes *et al.*, (2008), mostraram concentrações variadas para inúmeras águas subterrâneas na França, Alemanha e Espanha. Dentre os compostos encontrados estavam anti-inflamatórios como ibuprofeno (concentrações variando de 0 a 185 ng/l), naproxeno (concentrações variando de 1,2 a 263 ng/l) e diclofenaco (concentrações variando de 9,7 a 477 ng/l) e desreguladores endócrinos como nonilfenol (concentrações variando de 2 a 118 ng/l), estrona (concentrações mínimas de 0,7 ng/l), estradiol (concentrações mínimas de 0,4 ng/l), etinilestradiol (concentrações mínimas de 1,2 ng/l) e antrazina (concentrações variando de 36 a 756 ng/l)

Em estudos diversos desenvolvidos com o intuito de caracterizar os microcontaminantes em águas subterrâneas nos EUA, Barnes *et al.* (2008). Fram & Belitz (2011) e Karnjanapiboonwong *et al.* (2011) encontraram basicamente os mesmos compostos abordados nos trabalhos elaborados para a mesma matriz na Europa. Contudo as concentrações eram bem distintas. Como exemplo tem-se o ibuprofeno em concentrações bem menores que as reportadas na Europa (0,31 ng/l) e o bisfenol-A em concentrações bem maiores (2.550 ng/L).

Para as águas superficiais, os microcontaminantes mais abundantes são os anti-inflamatórios, a carbamazepina, o sulfametoxazol e o triclosan. Destaca-se para esse tipo de matriz ambiental, trabalho desenvolvido na Costa Rica que mostrou altas concentrações de microcontaminantes em águas superficiais devido ao lançamento de efluentes hospitalares (SPONGBERG *et al.*, 2011). Neste trabalho foram encontrados níveis alarmantes de ibuprofeno, cetoprofeno, genfibrozila e Cafeína, com concentrações máximas de 36,8, 9,8, 17,0 e 1.121,4 µg/L, respectivamente.

Outros trabalhos desenvolvidos na Europa, China e América do Norte, mostram a abundância dos microcontaminantes nas águas superficiais desses locais. No Brasil existem também alguns estudos que abordam esse tema e mostram que nas águas superficiais brasileiras as concentrações de microcontaminantes podem chegar a ser de 100 a 1.000 vezes superior às reportadas na literatura internacional (RAIMUNDO, 2007).

De acordo com Kleywegt *et al.*, (2011), Peng *et al.*, (2008) e Wang *et al.*, (2007), em trabalhos publicados sobre a contaminação das águas superficiais no Canadá e EUA, há uma grande semelhança no que tange a classe dos contaminantes presentes nesses locais. Nesses trabalhos foram detectados para os dois países, a presença de ibuprofeno, carbamazepina, sulfametoxazol, triclosan e bisfenol-A.

O estudo desenvolvido por Kleywegt *et al.* (2011), monitorou 17 sistemas de abastecimento de água em Ontário no Canadá durante 16 meses. Nesse estudo foram feitas 256 amostras que confirmaram a contaminação de diversas águas superficiais utilizadas para o abastecimento no país. Dentre os microcontaminantes encontrados, foram reportadas as presenças do ibuprofeno (concentração máxima encontrada 79 ng/l), do naproxeno (concentração máxima encontrada 87 ng/l), carbamazepina (concentrações máximas encontradas de 749 ng/l), sulfametoxazol (concentrações máximas encontradas de 284 ng/l), triclosan (concentrações máximas encontradas de 25 ng/l) e bisfenol-A (concentrações máximas encontradas de 87 ng/L).

O estudo que abordou a temática da contaminação de águas superficiais nos EUA, foi desenvolvido por Wang *et al.* (2011). Nesse trabalho, os pesquisadores investigaram 31 sistemas de tratamento de água, fazendo coleta da água bruta e tratada, para analisar 16 microcontaminantes diferentes. Esse estudo foi desenvolvido nas águas superficiais do estado de Missouri no Centro-Oeste dos EUA. Dentre os 16 microcontaminantes investigados, 6 foram encontrados em maior concentração nas águas superficiais dos rios de Missouri. Dentre eles o ibuprofeno (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 77 ng/l), a carbamazepina (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 9,6 ng/l), o sulfametoxazol (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 38 ng/l), a trimetoprina (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 9,1 ng/l), o triclosan (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 9,8 ng/l) e a cafeína (concentrações que variaram desde limites inferiores aos de detecção até 225 ng/l).

Na China, pesquisadores monitoraram as águas superficiais de Guangzhou, uma das maiores cidades Chinesas. Nesse estudo foram encontradas concentrações de nonilfenol (33.231 ng/L), Bisfenol A (881 ng/L) e triclosan (1.023 ng/L) em altos níveis. Outras substâncias também foram reportadas nesse estudo como Ibuprofeno (1.418 ng/L) e alguns hormônios (E2, EE2 e Estirol) que tiveram concentrações variando desde o limite de detecção até 65 ng/L (PENG *et al.*, 2008).

Na Europa, estudos desenvolvidos na Grécia e Espanha mostraram a presença de compostos como nonilfenol, ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, antrazina, e diuron nas águas superficiais estudadas. Destaca-se nesses estudos a elevada concentração de diclofenaco (1.043 ng/l) e nonilfenol (2.704 ng/l) nas águas superficiais gregas e a presença de pesticidas nas águas espanholas (antrazina – 39 ng/l, diuron 408 ng/l e diazinon – 216 ng/l) (STASINAKIS *et al.*, 2012) e (KIM, J.-W. *et al.*, 2009).

No Brasil, Raimundo (2007), relatou a presença de vários desreguladores endócrinos nos rios da Bacia do Atibaia em São Paulo. Dentre esses o autor identificou o etinilestradiol, um estrógeno, encontrado em concentrações elevadíssimas (4.300 ng/L). Comparando a concentração desse composto com outras publicações internacionais, observa-se que neste estudo o valor encontrado está na ordem 100 vezes superior ao que é comumente visto em publicações internacionais. Valores semelhantes aos encontrados no estudo de Raimundo (2007), foram também reportados por Ghiselli (2006), em um estudo realizado na Bacia do rio Atibaia.

Em monitoramento feito durante um ano em rios da região metropolitana de Belo Horizonte, Moreira *et al.* (2009) constataram a presença de E2, EE2 e Nonilfenol nas águas superficiais dos locais estudados. Dentre esses compostos, os autores reportaram que em 100% das amostras havia a presença do Nonilfenol em concentrações que variaram de 44 a 1.918 ng/L. Já os estradióis estiveram presentes em apenas 15% das amostras e em concentrações que variaram 3,0 a 54,0 ng/L.

Observa-se que mesmo nas águas superficiais, há uma gama (~120.000 microcontaminantes distintos (DAVENPORT, 2016) de microcontaminantes que interferem no meio. Isso ocorre devido à presença dos microcontaminantes nos efluentes bruto e tratado que são lançados nesses corpos hídricos. Essas matrizes, assim como já mencionado, são as principais vias de entrada desses poluentes emergentes nas águas superficiais e subterrâneas. Assim pode-se concluir que em geral, a poluição das águas por microcontaminantes está também intimamente relacionada às densidades populacionais presentes nas bacias hídricas. Isso ocorre, pois com um maior contingente populacional, a tendência é de crescimento no consumo e consequentemente no descarte de produtos químicos, potencialmente poluidores.

3.2 Compostos de interesse e seus riscos para a saúde pública e meio ambiente

O monitoramento dos microcontaminantes e seus efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde pública são ainda relativamente recentes (KUSTER *et al.*, 2010). Entretanto, estudos que avaliam essas substâncias e seus riscos associados estão ganhando grande importância no cenário da pesquisa, tanto nacional quanto internacional. Os efeitos da toxicidade desses poluentes tanto no organismo dos seres humanos quanto na fauna e flora afetadas ainda não estão totalmente claros; contudo, é notório que esses compostos geram uma série de desequilíbrios nos organismos ocasionando infortúnios como a diminuição de populações ou até mesmo o crescimento de incidências de casos de câncer em determinados indivíduos (MANICKUM; JOHN, 2014).

Dentre os microcontaminantes mais investigados no meio ambiente, os desreguladores endócrinos, (com todas suas subclasses) e os fármacos são os mais abordados em estudos que relacionam a contaminação do ambiente com essas substâncias e os efeitos adversos que elas podem ocasionar aos indivíduos e/ou populações afetadas (LOU *et al.*, 2014).

3.2.1 Desreguladores endócrinos (DE)

Os DE são substâncias exógenas que podem se ligar aos receptores hormonais e interferir na síntese, secreção, transporte, recepção, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo responsáveis pelo equilíbrio interno. Esses compostos podem se assemelhar a ação de um hormônio produzido pelo organismo e desencadear inúmeras reações bioquímicas. Os DE podem agir bloqueando os receptores naturais do organismo (USEPA, 1997).

Alguns pesquisadores definem os DE embasando em seus efeitos, sendo assim, os classificam como substâncias que mesmo em pequenas concentrações são capazes de interagir com o sistema endócrino, causando câncer, atrofia de gônadas, desequilíbrio hormonal e outros efeitos adversos (REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

Inúmeros estudos demonstram a presença dos DE em matrizes ambientais como o esgoto sanitário e as águas superficiais e subterrâneas. Apesar do expressivo aumento das pesquisas sobre o assunto, ainda não foi estabelecida para muitos países, uma legislação específica com imposições sobre concentrações máximas permissíveis desses compostos nos ambientes aquáticos. Isso ocorre, principalmente devido às dificuldades de análises químicas desses microcontaminantes (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Outro fator que dificulta a identificação dos DE na natureza é a dinâmica de produção desse tipo de composto. Inúmeros produtos novos são testados e atestados como DE, que faz com que a lista desse tipo de substância seja aumentada a cada dia, tornando-se um dificultador na caracterização desses compostos (DEL-MAZO *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2007).

Como mencionado no Capítulo 3.1, os DE são compostos que podem ser classificados em dois macro grupos, os Xenoestrogênios (DE de origem sintética) e os DE de origem biogênica, estes ainda são subdivididos em outros dois grupos, os estrogênios, presentes no metabolismo humano e animal (ex: progesterona e testosteronas) e os metabolizados em plantas, denominados fitoestrogênios.

Dentre os estrogênios naturais, mais abundantes no meio ambiente, encontram-se o 17 β -estradiol, o 17 α -etiniestradiol e a Estrona (compostos alvo desta pesquisa). Para os exemplares de Xenoestrogênios, dentre os mais abundantes na natureza podem-se citar os alquilfenóis, utilizados em aplicações domésticas e industriais como emulsionantes em produtos de limpeza, mais especificamente o nonilfenol e o octilfenol (compostos alvo desta pesquisa) que podem interagir com receptores de estrogênios no organismo (FERREIRA, 2013). Outro grupo de Xenoestrogênios importante é o dos Bisfenóis. Esses compostos são produzidos em grande escala no mundo e uma parte considerável é liberada para o meio ambiente (BRANDT, 2012). Dentre os bisfenóis, o composto bisfenol-A (BPA) (alvo desta pesquisa), supera a marca de cinco milhões de toneladas produzidas mundialmente ao ano. Esse composto é um plastificante utilizado para a produção de resinas, garrafas, mamadeiras, retardadores de chamas, antioxidante e produtos químicos. A atividade estrogênica da BPA está relacionada ao mau funcionamento da tireoide, alteração no crescimento de glândulas mamárias e anomalias cromossômicas (BRANDT, 2012).

Os efeitos dos desreguladores endócrinos no meio ambiente não dependem somente das suas concentrações no ambiente, mas também de outros fatores, tais como, lipofilicidade, persistência, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção. Algumas substâncias presentes no meio ambiente sofrem inúmeras transformações até chegarem ao destino final, resultando em metabolitos ou subprodutos igualmente ou até mais danosos que os compostos originais (BILA & DEZZOTTI, 2007).

3.2.1.1 Estrogênios

Os estrogênios são hormônios responsáveis por regular as mudanças fisiológicas associadas com a reprodução. Além disso, estão associados a outros processos fisiológicos importantes como a função imunológica (PINTO; ESTÊVÃO; POWER, 2014).

Dentre outras funções, os estrogênios também são responsáveis pelas características femininas. São estes hormônios que regulam o ciclo menstrual; estimulam o desenvolvimento do endométrio e dos seios, e influenciam em diversos aspectos o desenvolvimento e comportamento do organismo em geral (NASSIF *et al.*, 2005).

Esses compostos, a exemplo da estrona (E1) e do 17 β -estradiol ou estradiol (E2) são diariamente produzidos e excretados pelos organismos das mulheres e animais fêmeas (RIBEIRO *et al.*, 2010). Já os estrogênios sintéticos, presentes em pílulas anticoncepcionais, como é o caso do 17 α -etinilestradiol ou etinilestradiol (EE2), apresentam uma maior atividade do que os hormônios naturais, sendo também excretado diariamente por mulheres que fazem o seu uso. O consumo desse tipo de DE é grande entre a mulheres, o que causa um efeito de estrogenicidade no meio pelo menos 2 vezes maior que os hormônios naturais (SVENSON *et al.*, 2003).

Os estrogênios possuem a conformação estrutural semelhante entre si. Basicamente são constituídos de um anel fenólico, dois ciclohexanos e um anel ciclopentano. As configurações diferenciadas no anel ciclopentano é que formam os compostos diferentes, como pode ser observado na Figura 3.3.

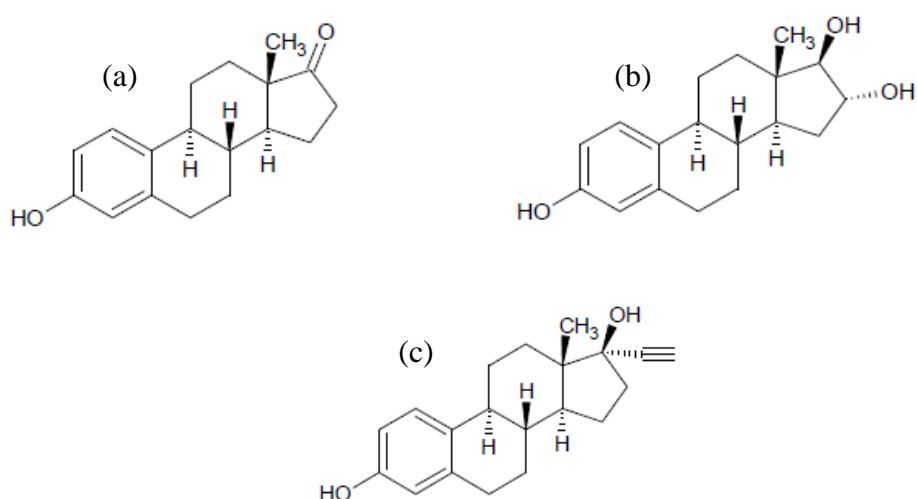


Figura 3.3 - Estruturas químicas dos estrogênios: (a) estrona – E1; (b) estradiol – E2; (c) etinilestradiol – EE2

Alguns estudos realizados nos anos 90 na Dinamarca mostraram que com a exposição prolongada aos estrogênios, homens adultos tiveram um declínio na fertilidade devido à deterioração na qualidade dos seus sêmens (CARLSEN, 1992). Outro estudo comprovou o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram dietilestilbestrol (um estrogênio não esteróide sintetizado pela 1ª vez em 1938) na gravidez (BIRKETT & LESTER, 2003).

Por apresentarem $K_{ow} > 2,5$, os estrogênios possuem a característica de serem lipofílicos e podem ser resistentes à biodegradação (a depender do composto), sendo assim possuem o potencial de permanecer na cadeia alimentar sendo transportados a grandes distâncias a partir do seu local de origem. Isso é fazendo com que as populações sejam expostas aos resíduos podendo mesmo nunca ter consumido tal produto (MARQUES-PINTO, 2013; ALVES, 2007).

Os estrogênios estão também relacionados com disfunções no desenvolvimento cerebral. Isso ocorre principalmente através de mulheres lactentes para crianças recém-nascidas, uma vez que, as crianças que recebem o leite contendo a substância são mais sensíveis a essas toxinas ambientais do que os adultos (MIODOVNIK, 2011). Há também uma enorme preocupação com as gestantes, pois muitas das substâncias químicas estrogênicas são transplacentárias, e conseguem ultrapassar a barreira protetora da placenta durante a gestação e atingir o feto (FERREIRA, 2008).

Para o meio ambiente os efeitos fisiológicos adversos provocados pelos estrogênios são mais significativos em espécies animais devido ao maior contato desses com águas contaminadas (GHISELLI, 2007). Em estudo desenvolvido no Rio Uruguai, Rivas-Rivera *et al.*, (2014), verificaram alterações fisiológicas e endócrinas em Carpas expostas a sedimentos. Os ensaios realizados em um período de 30 dias, amostrou 60 indivíduos e demonstrou um aumento na proteína produzida sob a ação dos estrogênios no organismo desses peixes.

Outro estudo desenvolvido por Dussault *et al.*, (2009), demonstrou a ocorrência de bioacumulação de EE2 em organismos invertebrados bentônicos. Foram investigadas as espécies *Chironomus tentans* e *Hyalella azteca*, em ensaios de água superficiais e sedimentos. Os resultados mostraram que o *C. tentans* acumulou menos EE2 do que *H. azteca* nos ensaios de água somente, enquanto que nos ensaios com sedimentos, o *C. Tentans* teve um maior acúmulo de EE2. Como esses invertebrados servem de alimentos para alguns peixes, os pesquisadores que concluíram que eles são uma fonte adicional de exposição a substâncias estrogênicas em predadores vertebrados.

Outros efeitos adversos aos animais foram apresentados em estudo desenvolvido por Hess-wilson e Knudsen, (2006). Nesse trabalho os pesquisadores apontaram para a incidência de câncer de próstata em animais de laboratório causada pela exposição excessiva aos estrogênios no período pré-natal.

Em razão da escassez de estudos epidemiológicos que relacionaram os níveis de exposição humana aos estrogênios com inúmeras doenças, não é possível ainda caracterizar um problema de saúde pública em maiores escalas. Entretanto, pesquisas sobre os efeitos causados pelos estrogênios em ambientes aquáticos apontam resultados extremamente alarmantes no que diz respeito a esses microcontaminantes ambientais (BRANDT, 2012).

3.2.1.2 Xenoestrogênios

Os xenoestrogênios são substâncias sintéticas, aplicadas pelas indústrias na fabricação de uma série materiais de consumo utilizados corriqueiramente pela população. Esse tipo de composto é um dos que mais traz riscos à saúde e ao meio ambiente, devido a sua alta capacidade estrogênica. Os xenoestrogênios podem ser encontrados nos conservantes de alimentos, protetores solares, inseticidas, pesticidas, preservadores de madeira, plásticos e detergentes de laboratório. Essas substâncias competem com os hormônios naturais pelos receptores de estrogênio e podem exercer efeitos negativos sobre um organismo, mesmo não sendo hormônios.

Diversos estudos abordam os efeitos da exposição dos seres humanos aos xenoestrogênios, sendo um deles a endometriose, doença que se caracteriza pela presença de células endometriais na corrente sanguínea, e que pode causar dores abdominais, problemas urinários e intestinais e até a infertilidade.

Em uma pesquisas liderada pelo Departamento de Saúde de Nova York, associou-se os filtros UV que levam Benzofenona (xenoestrogênio) à endometriose (KUNISUE *et al.*, 2013). Outro estudo publicado por pesquisadores italianos relaciona a incidência da endometriose em mulheres italianas, em idade reprodutiva, à exposição às Bifenilas Policloradas (PCB)(VICH *et al.*, 2012).

Pesquisas apontam também para a possibilidade de que haja hereditariedade de doenças ovarianas causadas pela exposição a esses estrógenos ambientais. Em um estudo realizado por instituições ligadas ao governo norte-americano, camundongos foram expostos a soluções que continham

BPA, inseticidas, fungicidas e dioxinas. Em uma análise das gerações seguintes, as doenças desenvolvidas pela geração anterior também acometiam os novos ratos (NILSSON *et al.*, 2012).

A partir desses estudos pesquisadores começam a apontar os xenoestrogênios como um dos responsáveis pela síndrome do ovário policístico, pela puberdade precoce e pelo aumento do risco de desenvolvimento de cânceres como, por exemplo, o de mama na população feminina.

Exemplo clássico envolvendo a contaminação por xenoestrogênios, ocorreu nos EUA. Neste caso pesquisadores perceberam a diminuição de crocodilos no lago Apopka (Flórida/EUA), na década de 80. Estudos feitos no local demonstraram que a exposição contínua a alguns praguicidas, mesmo em concentrações baixas, sobre os ovos da espécie interferiu no desenvolvimento do sistema reprodutor dos animais, tornando-os inférteis (SUMPTER E JOHNSON, 2005).

Dentre os xenoestrogênios mais encontrados nas matrizes ambientais podem ser citados os: pesticidas; ftalatos (compostos plastificantes); alquilfenóis; bifenilas policloradas e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Para este trabalho foram estudados três xenoestrogênios considerados comumente encontrados no efluente de sistemas de esgotamento sanitário e relacionados à atividade estrogênica intensa, sendo eles o bisfenol-A, o nonilfenol e o octilfenol.

Bisfenol A

O Bisfenol A (BPA) é um composto utilizado na fabricação de policarbonatos, um tipo de resina empregada na produção da maioria dos plásticos. O BPA também é composto integrante da resina epóxi, utilizada na fabricação de revestimento interno de latas que acondicionam alimentos para evitar a ferrugem e prevenir a contaminação externa. Segundo os pesquisadores, o componente tem similaridade com os hormônios femininos e da tireoide (SUGIURA-OGASAWARA *et al.*, 2005). A estrutura química do Bisfenol A está representada pela Figura 3.4.

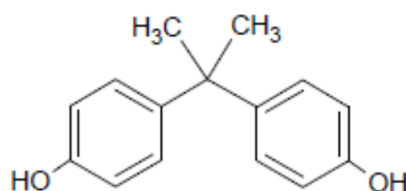


Figura 3.4 – Estrutura química do Bisfenol A

Dentre os microcontaminantes é um dos mais sintetizados em todo o mundo, com produção estimada de 2,9 milhões de toneladas em 2002 e 3,7 milhões de toneladas no ano de 2004. Um dos maiores produtores de bisfenol A é o EUA com uma produção estimada em 2004 de 768.000 toneladas. O Japão e Taiwan também são considerados grandes produtores do bisfenol A, com uma produção no ano de 2004 de 590 e 475 mil toneladas desse produto. O Brasil no mesmo ano produziu 27.000 toneladas desse composto. (*Hazardous Substances Data Bank*) da *United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network* (TOXNET, acessado em 2017)

Com relação à atividade estrogênica do BPA, pode-se dizer que essa foi descoberta de forma ocasional. Pesquisadores da Universidade de Stanford identificaram uma proteína com afinidade de ligação de estrogênio em levedura e, posteriormente, observaram a existência de um ligante endógeno acoplado a esta proteína. Depois do primeiro relato de que a levedura produzia E2, esses autores verificaram que a atividade estrogênica não era proveniente da levedura, mas sim do meio de cultura preparado em frascos de policarbonato, a substância foi purificada e identificada como Bisfenol A (FELDMAN *et al.*, 1984; KRISHNAN *et al.*, 1993).

Alguns estudos sugerem que, ao entrar em contato com o organismo humano, principalmente durante a vida intrauterina, essa substância pode afetar o sistema endócrino, aumentando ou diminuindo a ação de hormônios naturalmente produzidos pelo corpo humano, podendo ser causadores de doenças, como infertilidade, modificações do desenvolvimento de órgãos sexuais internos, endometriose e câncer (BRANDT, 2013).

O bisfenol A também foi relacionado à síndrome do ovário policístico Akin *et al.*, (2015), comprovaram em testes realizados com adolescentes de 13 a 19 anos que a concentração de bisfenol A, no organismo das adolescentes que apresentavam a síndrome, era significativamente maior em relação às que não apresentavam. Neste caso o bisfenol A foi relacionado com os níveis de andrógenos, levando a conclusão dos autores que essa substância pode desempenhar um papel de etiopatogenia da síndrome do ovário policístico em adolescentes.

Os bisfenóis são compostos persistentes à biodegradação. Com base nos valores de logK_{ow} (3,32) pode-se esperar que houvesse adsorção desse microcontaminante por alguns materiais particulados adsorventes. Outras características dessa substância é que elas são lipofílicas e possuem grande potencial de bioacumulação.

Com relação à ação desses contaminantes no meio ambiente, Lintelmann *et al.*, (2003), comprovaram uma redução na fertilidade de peixes da espécie *Pimephales promelas*, expostos a concentrações entre 1 e 1280 µg/L de Bisfenol A. As gerações seguintes da espécie analisada tiveram a problemática aumentada, comprovando o efeito de hereditariedade desse composto.

Pesquisadores expuseram peixes da espécie *Danio rerio* a diferentes concentrações e tempos de contato com o Bisfenol A. Os resultados mostraram que após a exposição aos diferentes períodos do experimento o Bisfenol A prejudicou o desenvolvimento reprodutivo dos peixes testados. Os impactos genéticos no desenvolvimento de gametas desses peixes, segundo os autores, estão relacionados com a redução da taxa de fertilização, mortalidade embrionária e má formações nas gerações posteriores (CHEN, J. *et al.*, 2017).

Outro estudo expôs células de rato ao bisfenol A, com o intuito de observar a desregulação de células tireoidianas quando expostas a este composto. Para isso os autores utilizaram de células pituitárias de rato (GH3) e células foliculares da tiróide (FRTL-5). Quando expostas ao BPA, as células da tireoide foram afetadas diminuindo o poder de síntese de hormônios produzidos por essa glândula. Neste estudo, percebendo a perturbação endócrina causada em células de rato, os autores recomendaram analisar em seres humanos quais os efeitos do BPA para as células tireoidianas (LEE *et al.*, 2017)

As pesquisas que versam sobre os efeitos causados pelo BPA em ambientes aquáticos mostram o quanto é evidente a responsabilidade do BPA em inúmeros casos de efeitos crônicos adversos que essa substância pode causar a uma série de organismos. Entretanto, mesmo que sua presença perene no ambiente seja alarmante, não se pode afirmar que o contato direto com o BPA cause efeitos agudos imediatos a organismos afetados. Ou seja, a contaminação pelo BPA é caracterizada pelo contato prolongado com a substância.

Alquifenóis (Nonilfenol e Octilfenol)

Os alquifenóis (AP) são substâncias sintéticas que apresentam concentrações consideráveis de contaminação na natureza. Esses compostos são utilizados na fabricação de antioxidantes, aditivos de óleos lubrificantes e, principalmente, na produção dos alquifenóis etoxilados (APEO).

Os APEO são surfactantes não iônicos utilizados como detergentes e dispersantes. Além de detergentes, podem ser utilizados também como lubrificantes, emulsificantes e estão presentes em formulações de pesticidas, de tintas e de produtos de uso pessoal como maquiagem e cremes diversos (BIRKETT E LESTER, 2003).

Os alquilfenóis são basicamente grupos alquila de diferentes tipos e tamanhos ligados a um anel aromático contendo uma hidroxila (fenóis). A estrutura química dos alquilfenóis alvo desta pesquisa, nonilfenol (NP) e octilfenol (OP) está representada na Figura 3.5.

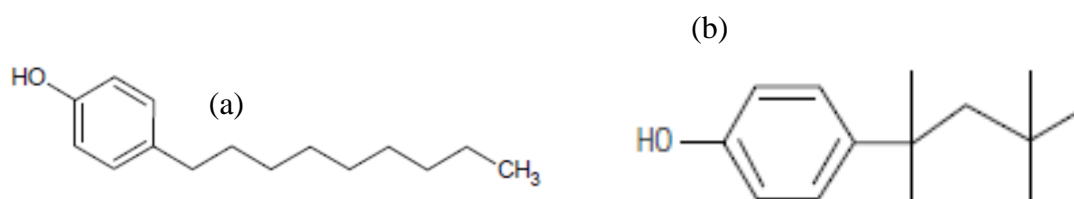


Figura 3.5 – Formulação química do nonilfenol (a) e do octilfenol (b)

Na natureza o nonilfenol foi identificado em diversas matrizes diferentes, sendo elas água potável, águas subterrâneas, rios e lagos e estações de tratamento de efluentes. Por ser um composto hidrofóbico, com $\log K_{ow}$ igual a 5,71, o nonilfenol é comumente encontrado sorvido em sólidos, com destaque ao lodo de esgoto (PUBCHEM, 2012).

A síntese do NP ocorreu nos anos 40, a partir da alquilação de fenóis com uma mistura de isômeros de nonano, em presença de um ácido utilizado para acelerar a reação. Como produtos resultantes dessa síntese obteve-se uma mistura com mais de 22 isômeros (USEPA, 2005; OLIVEIRA et al., 2007).

Na natureza estudos reportam paulatinamente o efeito estrogênico do NP. Pesquisadores canadenses expuseram peixes da espécie *Moxostoma hubbsi*, a concentrações diferentes de nonilfenol, variando de 1 a 50 µg/L durante 21 dias. Ao final da investigação eles analisaram uma série de fatores relacionados à produção hormonal no organismo dos indivíduos testados. A conclusão foi que a exposição a concentrações de NP relevantes para o meio ambiente afetam as sínteses moleculares dos organismos expostos, podendo ter relação com a deficiência de reprodução e consequentemente com o declínio da espécie estudada (MALTAIS; ROY, 2014).

Na China, pesquisadores fizeram uma análise de risco em relação à exposição de DE no rio *Yangtze*. Durante um ano o grupo de pesquisa monitorou a o rio na província de Nanjig para verificar a presença de principalmente de Bisfenol A, Nonilfenol e 4-tert-butilfenol (4-TBP). Os resultados mostraram uma concentração de Nonilfenol na ordem de 858 ng/L em determinadas épocas do ano. Com esses valores e a partir de metodologias para análise de riscos, os pesquisadores concluíram que o risco para o ambiente aquático é baixo e moderado em relação à presença de alguns compostos citados, com exceção do 4-TBP e NP que podem representar um risco elevado para os organismos aquáticos devido ao efeito estrogênico desses compostos (LIU *et al.*, 2017) .

Outros autores investigaram os efeitos da exposição de crustáceos da espécie *Americamysis bahia* ao NP em concentrações variadas (0,3 a 30 µg/L), durante 14 dias. Como resultado foram observados efeitos negativos em relação ao crescimento em concentrações baixas (1,0 µg/L), além de mortalidade de parte dos indivíduos investigados em concentrações mais elevadas entre 10,0 e 30,0 µg/L (HIRANO, *et al.*, 2009).

Nos seres humanos, estudos apontaram forte ligação da atividade estrogênica desempenhada pelo NP com desenvolvimento do câncer de mama. Este estudo mostrou o acréscimo de células cancerígenas do tipo MCF-7 em organismos que foram expostos ao NP (REN; MARQUARDT; LECH, 1997).

Em relação ao octilfenol (OP), esse composto é encontrado em amostras ambientais, tais como, água potável, esgoto sanitário, água superficiais e sedimentos (BRANDT, 2012). Dentre os efeitos adversos que este composto pode causar estão o aumento da atividade estrogênica do meio, ocasionando o aumento de câncer em indivíduos infectado e a depleção de populações em decorrência da infertilidade de espécies afetadas. Assim como o Nonilfenol o OP é um composto hidrofóbico, com log K_{ow} igual a 4,22, e pode ser encontrado sorvido em sólidos.

Estudos que investigaram a infertilidade masculina sem causa definida, conseguiram provar que o contato com AP, dentre eles o OP, estava relacionado ao decaimento da qualidade do sêmen de homens que tiveram exposição prolongada a esse tipo de contaminante e consequentemente a infertilidade (CHEN, M. *et al.*, 2013).

3.2.2 Fármacos

Com a evolução da tecnologia e descoberta de profilaxias e tratamentos para inúmeras doenças, a indústria farmacêutica evoluiu e cresceu vertiginosamente nas últimas décadas. Consequentemente a produção e o consumo de fármacos acompanharam este crescimento. Dentre os constituintes dos princípios ativos dos fármacos comercializados estão estimados a presença de aproximadamente 3.000 microcontaminantes diferentes (DANVEPORT *et al.*, 2016).

O aumento no consumo dos fármacos faz com que ocorra um maior descarte desses produtos no meio ambiente e consequentemente dos microcontaminantes que os constituem. No entanto, pouco se sabe sobre o real impacto desse aporte no meio ambiente. O descarte de metabólitos de medicamentos nas matrizes ambientais tem sido motivo de preocupação e discussão no meio acadêmico, isso ocorre, pois, muitos destes contaminantes emergentes têm demonstrado persistência na água e em efluentes de ETE, sendo essa a principal rota de contaminação por microcontaminantes (CELIZ *et al.*, 2009).

Os fármacos são compostos complexos, cujo peso molecular está situado entre 200 e 1.000 Da. Essas substâncias são desenvolvidas e utilizadas para promover efeitos biológicos específicos nos organismos em que são aplicadas (KÜMMERER, 2010). Esses compostos chegam ao meio ambiente via excreção, parte em sua forma ativa e parte em forma de metabólitos, além de muitas vezes serem descartados de maneira inadequada nos aparelhos sanitários (KÜMMERER, 2010). Efluentes de indústrias farmacêuticas e efluentes da agricultura também contribuem, para a descarga desses contaminantes no meio ambiente. Características físico-químicas dessas substâncias como a baixa volatilidade e o coeficiente de partição octanol/água indicam a alta solubilidade da maioria desses compostos, o que significa uma distribuição no ambiente, através do transporte aquático e também por alimentos devido à bioacumulação na cadeia (FENT, 2006).

Dentre as classes de fármacos residuais mais encontradas em ambientes aquáticos, destaca-se os anti-inflamatórios, os antibióticos, os antilipêmicos ou reguladores lipídicos e os anti-hipertensivos. Nos tópicos a seguir serão apresentadas as classes citadas, assim como alguns fármacos que as compõem e que são de interesse deste trabalho, sendo eles o Ibuprofeno (IBP), o Naproxeno (NPX), Diclofenaco (DCF), Paracetamol (PCT) e Genfibrozila (GFB).

Anti-inflamatórios

Dentre os fármacos, os anti-inflamatórios são os mais comercializados em todo o mundo (SANTOS *et al.*, 2010). A formação química da maior parte desses compostos baseia-se na ligação de anéis aromáticos a um grupamento de ácido funcional. São ácidos orgânicos fracos que atuam principalmente nos tecidos inflamados para diminuir a resposta inflamatória, a dor causada por uma inflamação (efeito analgésico) e possíveis febres (efeito antipirético) (CHAHADE *et al.*, 2008). A Figura 3.6 mostra a estrutura química dos quatro anti-inflamatórios estudados neste trabalho (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, e paracetamol).

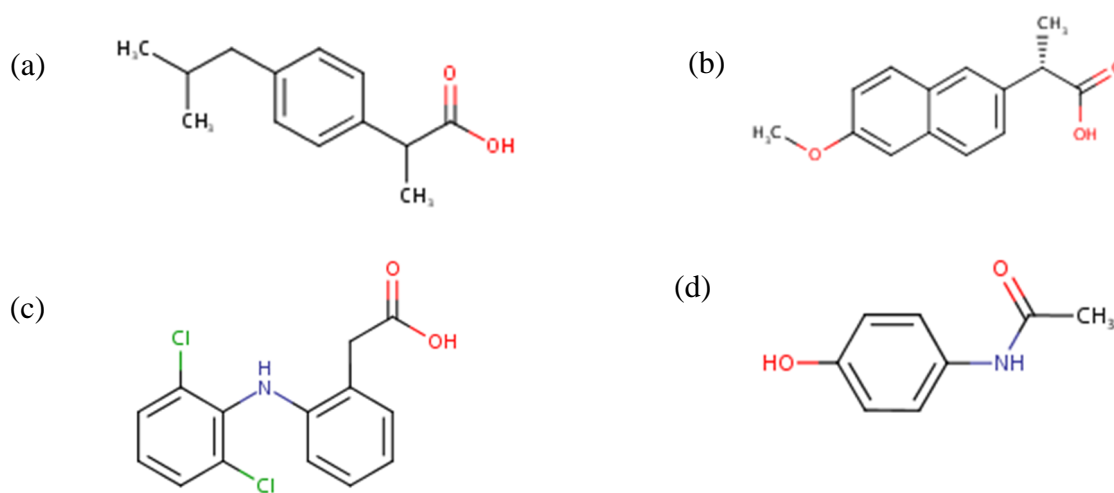


Figura 3.6 - Estruturas químicas dos anti-inflamatórios: (a) Ibuprofeno, (b) Naproxeno (c) Diclofenaco; (d) Paracetamol

Devido à grande produção e consequentemente descarte, os anti-inflamatórios, são considerados dentre os outros fármacos como a substância com maior aporte no meio ambiente, principalmente no meio aquático (LONAPPAN *et al.*, 2016). Essas substâncias são as mais estudadas na literatura específica, sendo o Diclofenaco considerado o mais tóxico entre os diversos anti-inflamatórios existentes (SANTOS *et al.*, 2010).

Para exemplificar os efeitos de toxicidade do Diclofenaco, um estudo realizado em trutas (*Oncorhynchus mykiss*) mostrou alterações em órgãos como fígado e rins de indivíduos expostos a essa substância. Nessa pesquisa as trutas foram expostas a concentrações diferentes de DCF durante um período de 28 dias. Os resultados mostraram que a exposição a 1 µg/L do fármaco bastou para que os animais apresentassem alterações nas células dos rins e fígado (SCHWAIGER *et al.*, 2004).

Recentemente, estudo envolvendo os anti-inflamatórios examinou o efeito da exposição ao paracetamol pré-natal e precoce na neurotransmissão e sua manifestação comportamental em filhotes de ratos. Os pesquisadores, para avaliar a capacidade de aprendizagem espacial de consolidação da memória e o nível de atividade física e exploratória dos animais, realizaram uma série de testes comportamentais e cognitivos em ratos machos. Os animais foram expostos a concentrações de PCT a 5 mg/Kg e 15 mg/Kg durante dois meses. Os resultados mostraram que o efeito sobre a memória espacial e o comportamento exploratório foi mais acentuado em animais tratados com a menor dose do fármaco. Neste grupo os autores observaram uma atividade motora muito menor em relação ao outro grupo estudado. Estes resultados indicam que a exposição precoce ao paracetamol, mesmo que em pequena quantidade, produziu grandes alterações na neurotransmissão serotoninérgica e dopaminérgica no córtex pré-frontal e estriado desses animais, tendo isso refletido no comportamento dos ratos nos testes cognitivos aplicados (BLECHARZ-KLIN *et al.*, 2017).

Outro estudo recente relacionou a exposição ao do anti-inflamatório AAS ao desenvolvimento de câncer. Nesta pesquisa os autores compararam os efeitos de aspirina de baixa dose (100 mg/dia) administrados durante 7 dias a 40 indivíduos submetidos a rastreamento de câncer colateral. Os resultados demonstram que a aspirina em baixas doses produz acetilação de longa duração de determinada proteína (COX) e regulação negativa de receptores (PS-6) na mucosa colorectal humana, levando a conclusão que esse efeito pode interferir com a carcinogênese colorretal precoce (PATRIGNANI *et al.*, 2017).

Os estudos que envolvem a interferência dos anti-inflamatórios na saúde humana e no meio ambiente são diversos e convergem para um ponto comum que versa sobre a grande quantidade desses compostos na natureza e seus efeitos causados à saúde humana e ao meio ambiente devido à prolongada exposição.

Antilipêmicos ou Reguladores Lipídicos

Os antilipêmicos são fármacos moduladores do metabolismo de lipídeos e frequentemente prescritos no mundo. A principal função desse remédio é diminuir a concentração de triglicérides e colesterol no sangue, por isso são também conhecidos como reguladores lipídicos. Essa classe de fármacos pode ser dividida em dois grupos, o das estatinas e o dos fibratos.

Estatinas é o nome dado ao grupo de medicamentos que ajudam a reduzir o colesterol. Pertencem à classe das coenzimas da alfa redutase, cuja principal função é inibir a síntese da enzima responsável pelo aumento desse colesterol. As estatinas funcionam monitorando a produção do colesterol pelo fígado através do bloqueio da enzima do fígado responsável pela produção de colesterol, essas enzimas são conhecidas como hidroximetilglutaril-CoA redutase ou HMG-CoA redutase (BONFIM et al., 2015).

Os fibratos são utilizados para o tratamento de hiperlipidemias (elevação dos níveis de colesterol e triglicérides no sangue). Esses medicamentos agem a partir da estimulação dos receptores nucleares ativados de proliferação dos peroxissomas-alfa, os conhecidos PPAR-alfa. Esse estímulo aumenta a produção e a ação da lipase lipoproteica (LPL), que é responsável pela hidrólise intravascular dos triglicérides, e reduz a apoproteína CIII (Apo CIII). Esses mecanismos estimulam a lipólise dos triglicérides das VLDL (lipoproteínas de muito baixa densidade) e dos quilomícrons, além de diminuir a síntese das VLDL pelo estímulo da beta oxidação dos ácidos graxos no fígado, reduzindo a produção de triglicérides (SCHULZ, 2006).

Dentre os reguladores lipídicos existentes, devido ao método analítico e sua utilização em medicamentos de alto consumo escolheu-se para análise nesse trabalho a Genfibrozila (GFB). A estrutura química desse composto está apresentada na Figura 3.7.

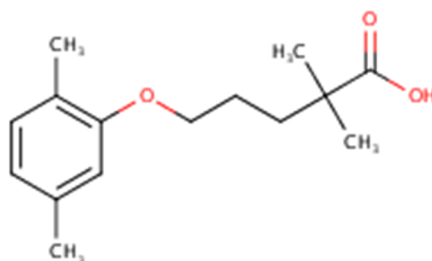


Figura 3.7 - Estrutura química do antilipêmico Genfibrozila

Estudo desenvolvido por Quinn *et al.* (2009) mostrou que a genfibrozila e o bezafibrato (outro antilipêmico) afetam significativamente a alimentação e o crescimento do cnidário *Hidra attenuate*. De acordo com o autor, a substância genfibrozila pode ser classificada como tóxica para determinados organismos. Outro estudo envolvendo análises com peixes, expôs o peixe dourado (*Carassius auratus*) a uma concentração de genfibrozila de 1,5 g/L durante 14 dias. Os resultados mostraram uma diminuição de mais de 50% nos níveis de testosterona no sangue desses animais, provando para esse caso, em devidas proporções, esse medicamento também pode atuar como um

desregulador endócrino (MIMEAULT *et al.*, 2005). Em estudo que monitorou um rio no sul da Espanha, os autores afastaram a possibilidade de contaminação das águas por inúmeros microcontaminantes, exceto pela genfibrozila, uma vez que os resultados apresentados mostraram uma concentração mais elevada desse composto no rio. Contudo, os efeitos de toxicidade agudos nesse ambiente foram descartados (MARTIN *et al.*, 2011).

Entretanto ainda é pequena a quantidade de dados disponíveis na literatura sobre os efeitos causados pelos reguladores lipídicos no meio ambiente, se comparado com outros fármacos. Estudos existentes apontam que, a ocorrência típica do GFB nos ambientes aquáticos é muito baixa, não causando alterações significativas nos organismos afetados. Todavia, há que se considerar os efeitos sinérgicos desse composto como outro, que ainda pouco são conhecidos.

3.3 Vias de remoção e fatores que afetam na degradação dos microcontaminantes

Como já observado e consagrado por diversas publicações, as principais vias de entrada no meio ambiente dos microcontaminantes são os esgotos doméstico bruto e tratado. A dificuldade de remoção desses contaminantes nos efluentes domésticos está associada a uma série de fatores que envolvem o processo de degradação dessas substâncias.

Para avaliar de forma crítica a destinação dos microcontaminantes, no caso deste trabalho os fármacos e DE em uma ETE, é necessário avaliar os processos de remoção envolvidos nos diversos tratamentos. Esses processos são definidos pelas propriedades físico-químicas dos componentes dos microcontaminantes, pelas configurações e tecnologias utilizadas nos sistemas de tratamento, pelas condições ambientais e pelos parâmetros operacionais aplicados na ETE, como tempo de detenção hidráulico (TDH) e idade do lodo (LUO *et al.*, 2014).

Os principais mecanismos de remoção envolvidos em uma ETE com tratamento em nível secundário são a sorção, biodegradação, transformações químicas, fotodegradação e volatilização (BRANDT, 2012).

3.3.1 Sorção

A sorção é dividida em duas fases distintas sendo elas a absorção e a adsorção. O processo de sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa onde as moléculas passam de uma fase fluida e se associam a uma fase sólida ou líquida. Essa transferência de massa de uma determinada

substância está relacionada ao coeficiente de distribuição ou partição sólido-líquido (K_d). O K_d é definido pela relação entre as concentrações de uma substância nas fases líquida e sólida em condições de equilíbrio (SUÁREZ *et al.*, 2008). Esse coeficiente é dependente das características da molécula do composto, assim como do tipo de material ao qual o composto será sorvido (no caso das ETE, o lodo ou sólidos provenientes do tratamento). Além disso, está relacionando aos processos de absorção e adsorção (TERNES *et al.*, 2004; SUÁREZ *et al.*, 2008; BRANDT 2012).

O K_d não depende somente das propriedades da molécula do composto, mas também das características do sólido em questão. Dessa forma, é necessário que se determine o K_d para cada tipo de matriz encontrada nos diversos tipos de sistemas de tratamento de esgoto. Em geral, valores de $\log K_d \leq 2,0$ indicam uma tendência quase nula para a adsorção do microcontaminante em questão (TERNES *et al.*, 2004). Já a faixa de $\log K_d$ compreendida entre 2,0 e 2,7, indica uma baixa tendência para a adsorção do composto. Valores superiores a 2,7 demonstram alta tendência do contaminante para a adsorção em uma matriz específica (TERNES *et al.*, 2004).

3.3.1.1 Absorção

A absorção é um processo que ocorre quando moléculas penetram na fase sólida ou líquida além da interface das fases (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Para os microcontaminantes em um sistema de tratamento biológico, a absorção se resume nas interações de determinados grupos componentes dos contaminantes com a membrana lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa ou com as frações lipídicas presentes nos sólidos suspensos (SUÁREZ *et al.*, 2008; BRANDT, 2012). Para caracterizar uma boa absorção de um determinado microcontaminante devem-se analisar suas características de lipofilicidade ou hidrofobicidade. Essas são as principais propriedades de um microcontaminante que determinam a sua capacidade absorção nas matrizes sólidas (BRANDT, 2012).

A lipofilicidade de uma determinada substância é quantificada pelo seu coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). O valor de K_{ow} significa o equilíbrio de partição de um soluto entre uma fase orgânica composta por octanol e uma fase aquosa. Quando o coeficiente de partição apresenta valores elevados significa que o composto analisado é hidrofóbico e possui grande tendência para sorção em matrizes orgânicas, quando os valores desse coeficiente são baixos a tendência é de não encontrar o composto sorvido nas matrizes orgânicas sólidas. O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é expresso na forma de sua grandeza logarítmica $\log K_{ow}$.

Dessa forma, convencionou-se que os microcontaminantes com $\log K_{ow} < 2,5$ são enquadrados em uma lista de substâncias com alto índice de hidrofiliidade e baixa tendência de absorção na biomassa e nos sólidos suspensos. Para aqueles que possuem o $\log K_{ow}$ entre 2,5 e 4,0, a tendência de absorção nas matrizes sólidas é considerada moderada. Os microcontaminantes com $\log K_{ow} > 4,0$ são considerados altamente hidrofóbicos, ou seja, possuem um grande potencial para serem encontrados sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto (ROGERS, 1996; TER LAACK *et al.*, 2005).

3.3.1.2 Adsorção

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, na qual é avaliada a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. No caso dos microcontaminantes em estações de tratamento de esgoto, seria a capacidade desses de estarem concentrados na superfície dos lodos e sólidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa, mais favorável será para o processo de adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas com grande área superficial específica (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* ou *adsorbato*; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* ou *adsorbente* (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção dos microcontaminantes ocorre devido a várias combinações de interações químicas, físicas e eletrostáticas. No caso dos microcontaminantes em ETE, a capacidade de adsorção está ligada praticamente apenas as forças eletrostáticas presentes nas interações (BRANDT, 2012), dessa forma, a adsorção está relacionada com a capacidade de ionização ou dissociação de uma substância em fase aquosa. Moléculas ionizadas negativamente no pH do efluente tenderão a sofrer repulsão pela biomassa carregada negativamente (SCHÄFER *et al.*, 2011). Assim o grau de adsorção de uma determinada substância depende também do grau de ionização das moléculas orgânicas que a compõem em meio aquoso. Esse grau de ionização é caracterizado pela constante de dissociação ou acidez (K_a), a K_a é proporcional à concentração dos íons formados a partir de um ácido ou base. Quanto maior for o seu valor, maior a tendência de ionização. O coeficiente de ionização (K_a) normalmente é expresso na forma do logaritmo inverso (pK_a) (BRANDT, 2012).

A Tabela 3.6 mostra os valores de pK_a e $\log K_{ow}$ para os microcontaminantes de interesse dessa pesquisa.

Tabela 3.6 - Potencial para sorção em matrizes sólidas dos microcontaminantes relevantes

Composto	Classe	* $\log K_{ow}$	* pK_a
Estrona	Desreguladores Endócrinos	3,13	10,5
17 β -estradiol		4,01	10,4
17 α -etiniestradiol		3,67	10,4
4-nonilfenol		5,71	10,3
4-octilfenol		4,22	10,31
Bisfenol A		3,32	10,2
Ibuprofeno	Anti-inflamatório	3,97	(1) 5,2 (2) 4,91
Naproxeno		3,18	4,15
Diclofenaco		4,51	4,2
Paracetamol		0,46	9,38
Genfibrozila	Antilipêmico	4,77	4,5

* **Fonte:** *Hazardous Substances Data Bank – United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network (TOXNET*, acessado em 2017)

(1) e (2): Primeiro e segundo pK_a

Além de se adsorverem no lodo e sólidos provenientes do tratamento de esgoto, os microcontaminantes também podem ser adsorvidos por materiais utilizados para o tratamento desses compostos. Uma das formas de remoção dos microcontaminantes das unidades de tratamento de esgoto é a utilização de unidades de leito fixo como a filtração (PAREDES *et al.*, 2016). A adsorção de contaminantes nesse tipo de unidade é um processo complexo podendo ser classificado como físico ou químico a depender do material que compõe o meio.

A adsorção física é reversível e ocorre quando forças de atração molecular entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças de atração entre soluto e solvente. Assim, o soluto será adsorvido pela superfície do material através das forças de atração de van der Waals (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em relação à adsorção química, a reação ocorre entre a superfície do material e o soluto adsorvido, sendo a reação geralmente irreversível (BANSAL e GOYAL 2004).

Em uma coluna em que a adsorção é uma das formas de remoção desses compostos, à medida que o tempo passa, o adsorvato satura lentamente o leito filtrante e uma região conhecida como zona

de transferência de massa (ZTM) se desenvolve. Essa ZTM se move através do leito filtrante (SNOEYINK e SUMMERS, 1990) alterando o grau de saturação do mesmo. No interior da ZTM, o grau de saturação do adsorvente varia de 0 a 100%. Eventualmente, o adsorvato em frente à ZTM aparece no efluente e o tempo para a concentração no efluente exceder o objetivo do tratamento (máxima concentração do adsorvato aceitável) denomina-se ponto de ruptura (ou *breakthrough*). O tempo no qual a concentração do efluente se iguala à do afluente é chamado de ponto de exaustão, pois o leito totalmente saturado, não possui mais a capacidade de adsorver o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A partir do comportamento do material em relação à adsorção pode-se construir uma curva para verificação da capacidade de saturação dos materiais envolvidos em um determinado tratamento. Essa curva de saturação é conhecida como curva de trespasse ou transpasse. Ao analisar o aspecto da curva observa-se o formato da abertura da mesma. Assim, quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. Quanto mais fechada, menor a resistência à transferência de massa. Quanto menor é a região de transferência de massa, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, e conseqüentemente maior o tempo de serviço da coluna durante a operação e mais completa é a adsorção dos compostos alvo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Figura 3.8 mostra uma situação ideal comparando a uma situação real ocorrida para curva de ruptura de um determinado material.

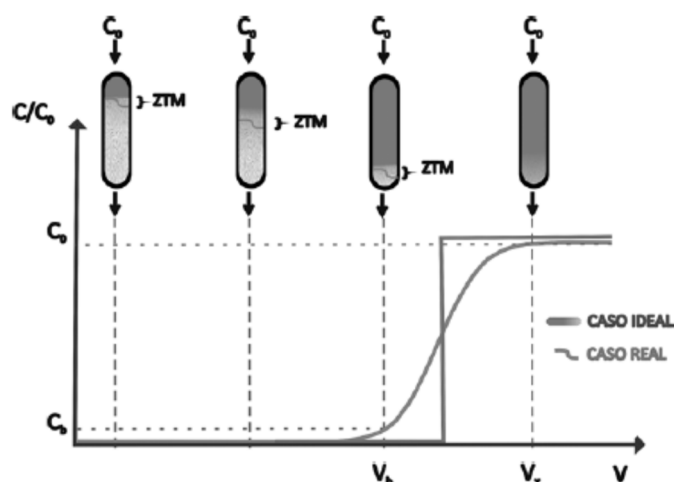


Figura 3.8 – Comparação da curva de transpasse para um caso ideal e real
Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014

Para verificar o potencial de adsorção de um determinado meio, é possível utilizar um Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala (RSSCT – Rapid Small-Scale Column Test) regido pela Norma D6586-03 da ASTM (LIMA, 2014).

3.3.2 Biodegradação

A biodegradação ou transformação biológica é outra forma importante de degradação dos nutrientes no processo de tratamento do esgoto. Entretanto, no que tange a degradação dos microcontaminantes, devido às pequenas concentrações verificadas desses compostos nessas matrizes ambientais e em termos de cinética de transformação, essa via de remoção se torna limitada (BRANDT, 2012). Isso ocorre, pois, a taxa de transformação biológica é diretamente proporcional à concentração dos microcontaminantes na fase líquida, ou seja, quanto menor a concentração de microcontaminantes disponíveis para biodegradação, menor será a ação biológica para a retirada dos contaminantes de uma determinada matriz. Essa dinâmica é representada por uma cinética de remoção de pseudo primeira ordem (JOSS *et al.*, 2006).

A transformação biológica dos fármacos em um determinado sistema de tratamento de esgoto pode ser medida através do coeficiente de biodegradação (K_{bio}). A obtenção desse coeficiente é feita por meio experimental e leva em consideração a tecnologia do tratamento e questões operacionais do sistema. Em pesquisa que avaliou o coeficiente de biodegradação de 25 microcontaminantes dentre eles fármacos e desreguladores endócrinos, Joss *et al.* (2006), propuseram a seguinte maneira para classificar os microcontaminantes quanto o potencial de biodegradabilidade, se $K_{bio} < 0,1$ L.gSS-1 .d-1 os microcontaminantes não são removidos por biodegradação, caso K_{bio} esteja entre 0,1 e 10 L.gSS-1 .d-1, os compostos podem ser biodegradados com eficiência de remoção entre 20 a 90% e por fim quando $K_{bio} > 10$ L.gSS-1 .d-1 espera-se uma remoção biológica acima de 90%. Dentre os microcontaminantes estudados por Joss *et al.* (2006), estão alguns em comum com este trabalho, o K_{bio} desses microcontaminantes esta apresentado na Tabela 3.7.

Para que ocorra a biodegradação dos microcontaminantes em níveis aceitáveis em uma rota de tratamento de esgoto, é necessário que tenha disponibilidade desses compostos para a assimilação pelos microrganismos. Esse fator é de extrema importância na determinação da taxa de biodegradação em estações de tratamento de esgoto (NAKADA *et al.*, 2007). Uma alta biodisponibilidade depende principalmente da solubilidade do microcontaminante em meio aquoso (CIRJA *et al.*, 2008). Compostos com $\log K_{ow} < 2,5$ possuem uma elevada hidrofiliabilidade e, portanto, uma excelente biodisponibilidade (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Tabela 3.7 – Coeficiente de biodegradabilidade para alguns compostos alvo

Composto	Classe	*K _{bio} (L·gSS-1·d-1)
Estrona		>100
17β-estradiol	Desreguladores Endócrinos	550-950
17α-etiniestradiol		7-9
Ibuprofeno	Anti-inflamatório	21-35
Naproxeno		1,0-1,9
Diclofenaco		<0,1
Paracetamol		58-80
Genfibrozila	Antilipêmico	6,4-9,6

***Fonte:** Adaptado de (JOSS *et al.*, 2006)

Como a biodegradabilidade dos microcontaminantes depende da sua biodisponibilidade, a primeira fase do processo de biodegradação é a absorção dos microcontaminantes por células microbianas, levando a uma afinidade por acaso do composto com as enzimas dos organismos envolvidos no processo de degradação (SIEGRIST *et al.*, 2005).

A estrutura do composto também desempenha um papel importante na determinação da resistência de um microcontaminante à biodegradação. A biodegradabilidade de um determinado composto depende intrinsecamente da sua complexidade (p ex.: se estruturalmente é monocíclico ou policíclico) e depende também dos seus grupos funcionais (p ex.: grupos halogênicos). Em geral, as substâncias facilmente degradadas incluem: 1) compostos lineares com cadeias curtas, 2) compostos alifáticos insaturados e 3) compostos com grupos funcionais doadores de elétrons. Por outro lado, os microcontaminantes persistentes são: 1) compostos de cadeias longas e ramificadas, 2) compostos saturados ou policíclicos, e 3) compostos que possuem grupos funcionais específicos como halogênicos. (JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2005; TADKAEW *et al.*, 2011). Entretanto, para alguns fármacos, não há relação óbvia entre a estrutura química, os grupos funcionais e a biodegradação (CAMACHO-MUÑOZ *et al.*, 2012).

3.3.3 Outros Mecanismos de degradação

Os processos de degradação dos microcontaminantes por sorção (adsorção e absorção) e biodegradação são os mais importantes no que tange a remoção desses contaminantes no tratamento de esgoto. Contudo, outras vias de remoção não menos importantes, mas observadas em menor escala, também atuam na degradação desses contaminantes nas ETE: são elas as transformações químicas, a fotodegradação e volatilização dos microcontaminantes.

Como exemplo de degradação química há o processo de hidrólise de substâncias aliadas aos microcontaminantes. Esse processo ocorre por desconjugação dos componentes formadores dos compostos, entretanto se comparado com a desconjugação ocorrida na biodegradação essa via de remoção se torna desprezível, uma vez que a taxa de desconjugação dos compostos na biodegradação é muito maior em relação ao processo de degradação química (CIRJA *et al.*, 2008). De acordo como Gomes *et al.* (2009) a biodegradação na hidrólise de conjugados é iniciada antes da entrada do esgoto na ETE, mostrando o grau de atuação desse mecanismo se comparado à degradação química.

A degradação dos componentes devido à incidência de raios ultravioleta ou fotodegradação ocorre de forma direta ou indireta nos processos de tratamento de esgoto. A fotodegradação direta é caracterizada pela quebra da ligação química da molécula do microcontaminante quando exposta e excitada pela luz (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Quando quebrada as moléculas na fotodegradação direta, podem ser formados radicais livres que reagem com alguns microcontaminantes podendo degradar também alguns microcontaminantes, essa é a forma de fotodegradação indireta (GURR e REINHARD, 2006). Na maioria das vezes a fotodegradação é um mecanismo desprezível para a remoção de microcontaminantes em ETE, uma vez que a configuração da maioria das ETE não foi planejada para remoção dos nutrientes por esse tipo de tecnologia. Entretanto, em sistemas naturais (*wetlands* e lagoas de estabilização) esse mecanismo se torna relevante, principalmente devido à incidência solar nas áreas superficiais dessas unidades, se limitado apenas pelos períodos noturnos e dias nublados (BRANDT, 2012).

A volatilização é outra forma de remoção dos microcontaminantes. Esse fenômeno de remoção é regido pela Lei de Henry que determina o equilíbrio entre moléculas dissolvidas na fase líquida com aquelas presentes na fase gasosa em um sistema fechado. A constante da Lei de Henry (K_H) é comumente usada para caracterizar a volatilidade de um composto. O K_H variando de 10^{-2} a 10^{-3} mol/(m³.Pa) indica habitualmente uma elevada tendência de volatilização (STENSTROM; CARDINAL; LIBRA, 1989). De acordo com Suárez *et al.* (2008), a volatilização de fármacos e DE (compostos alvo desta pesquisa) é totalmente desprezível, isso ocorre pois, essas substâncias possuem estrutura molecular muito grande ocasionando dificuldade na volatilização (BRANDT, 2012).

3.4 Remoção dos microcontaminantes em estações de tratamento de esgoto

As estações de tratamento de esgoto são projetadas para tratar uma gama de substâncias, como sólidos, matéria orgânica e em alguns casos, patógenos. Embora estas substâncias possam ser removidas de forma eficiente e consistente nos tratamentos em nível secundário, a remoção de microcontaminantes é extremamente baixa para essas estações. Por isso, a avaliação da degradação desses poluentes durante o tratamento de esgoto se torna imperativa para a otimização e proposição de processos, a fim de evitar a liberação dos microcontaminantes potencialmente nocivos ao meio ambiente, especialmente os fármacos e desreguladores endócrinos.

As ETE empregam geralmente processos de tratamento primário, secundário e opcionalmente terciário. Geralmente os processos de tratamento terciário são usados para produzir um efluente com maior qualidade que pode ser utilizado para reuso. Essas tecnologias são sempre relacionadas a elevados custos, sendo a exigência para esses processos geralmente embasada em objetivos de saúde pública e/ou ambientais (LUO, 2014). Além disso, a operação de unidades de tratamento terciário requer maior capacitação técnica e não são simples (BRANDT, 2012).

Com relação aos processos de tratamento primários, esses visam remover os sólidos suspensos que entram nas ETE. A remoção dos microcontaminantes nessas unidades é produto da sorção desses poluentes no lodo primário, uma vez que, como já mencionado, a distribuição de um composto na camada orgânica (lipofílica) é uma forma predominante de sorção (TERNES, T.; JOSS; SIEGRIST, 2004). Em estudos realizados por (STASINAKIS *et al.*, 2013) os autores observaram que nas unidades primárias de tratamento de efluentes doméstico foi possível remover alguns DE com eficiências variando de 13% (monoetoxilato de nonilfenol) a 43% (Bisfenol A). Para alguns fármacos Behera *et al.* (2011), observaram eficiência de remoção de 28% (diclofenaco). Para compostos como ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol e estrona não foram observadas reduções consideráveis no tratamento primário (CARBALLA *et al.*, 2004).

No tratamento secundário, os microcontaminantes são submetidos a uma série de processos, incluindo dispersão, diluição, partição, biodegradação e transformação abiótica (volatilização e fotodegradação). A remoção no tratamento secundário geralmente refere-se à biodegradação e sorção, sendo esses os principais mecanismos que atuam no processo, enquanto a volatilização e

fotodegradação possam ocorrer, mas em menor grau (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012).

Como relação à degradação dos microcontaminantes em níveis secundários, a literatura reporta uma grande variabilidade no que tange a eficiência de remoção. Por exemplo, para os fármacos, Salgado *et al.* (2012), encontrou baixa biodegradação (<25%) do diclofenaco em ETE a nível secundário, enquanto para mesma ETE o autor encontrou níveis de degradação para o ibuprofeno e cetoprofeno maiores que 75%. Para os hormônios esteroides, observou-se significativa biodegradação (> 75%) para estrona e estradiol (SUAREZ *et al.*, 2010). Para o bisfenol A e triclosan também foram encontrados níveis altos de biodegradação (até 85% e 81% respectivamente), concluindo que esses compostos são susceptíveis a remoção biológica. Para o nonifenol, a biodegradação foi constatada em menor grau (até 56%) em ETE distintas com tratamento por lodo ativado (SAMARAS *et al.*, 2013). A Tabela 3.8 mostra informações condensadas sobre a remoção dos microcontaminantes em ETE de diversos países com diversas tecnologias em nível secundário diferentes.

O nível de remoção dos microcontaminantes em ETE está relacionado com as características dos compostos (p ex.: hidrofobicidade, biodegradabilidade e volatilidade), parâmetros operacionais da estação de tratamento e características do esgoto. Em geral, os compostos polares e não voláteis são mais propensos a degradar nos processos de tratamento. Entretanto, para avaliar as vias de remoção dos microcontaminantes é necessário caracterizar também o pH, a temperatura do esgoto, o TDH da estação e a idade do lodo nesse tratamento (LUO *et al.*, 2014).

A idade do lodo controla a diversidade da comunidade microbiana presente nos sólidos das estações de tratamento. A otimização da degradação dos microcontaminantes é alcançada com o aumento do tempo de detenção dos sólidos no tratamento e consequentemente com o aumento da idade do lodo. Esse tempo elevado facilita o acúmulo de bactérias de crescimento lento, tais como bactérias nitrificantes. Em condições ideais, o co-metabolismo dessas bactérias utiliza a enzima mono-oxigenase de amônio como substrato para uma possível degradação dos microcontaminantes além disso, alta idade do lodo favorece a retenção, no sistema, de microcontaminantes hidrofóbicos adsorvidos ao lodo. Alguns estudos provaram que a biomassa nitrificante teve efeitos positivos na remoção de microcontaminantes como ibuprofeno, naproxeno, trimetoprima, etinilestradiol, bisfenol A e nonilfenol. (FERNANDEZ-FONTAINA *et al.*, 2012; SUAREZ; *et al.*, 2010).

Em relação ao TDH, essa variável afeta aos microcontaminantes que possuem cinética de degradação lenta ou intermediária, o seja, aqueles compostos que necessitam de um tempo maior para que ocorra a reação de degradação de suas moléculas. No caso de uma estação de tratamento de esgoto que possui um tempo de detenção hidráulico muito curto, o tempo para biodegradação/sorção dos microcontaminantes será menor. Assim a possibilidade de degradação de certos microcontaminantes é diminuída (FERNANDEZ-FONTAINA *et al.*, 2012).

Em estudo realizado em estações de tratamento de esgoto do Canadá, Servos *et al.* (2005) verificaram correlações ($r^2 < 0,53$) entre o TDH e a remoção de alguns estrogênios ou a idade do lodo e a remoção desses compostos. Esses autores observaram que as ETE operadas com TDH maiores que 27 h ou idades do lodo maiores que 35 dias apresentaram eficiências de remoção da Estrona e do Estradiol superiores às estações operadas com TDH baixo e idades do lodo entre 2 e 5 dias (SERVOS *et al.*, 2005).

Além da idade do lodo e do TDH, o pH, também tem efeito sobre a remoção dos microcontaminantes. A acidez ou alcalinidade do meio pode modificar o nível de degradação desses compostos devido a atividade enzimática dos microrganismos. Em faixas de pH ótimo, alguns organismos promovem a degradação de certos microcontaminantes pelas atividades metabólicas. Ademais, o pH influencia na solubilidade dos composto no efluente (CIRJA *et al.*, 2007). Kimura *et al.*, (2010) descobriram que por menor que seja a variação do pH em uma matriz ambiental, os efeitos na remoção de alguns fármacos são significativos, isso ocorre devido a ativação ou inibição de enzimas envolvidas na reação de degradação de alguns medicamentos.

Outro fator que causa impacto na remoção dos microcontaminantes é a variação da temperatura. Em países cujo a sazonalidade é bem definida, a brusca variação da temperatura da matriz pode afetar a biodegradação e a partição (sorção e volatilização) dos microcontaminantes (LUO *et al.*, 2014). Entretanto, existem estudos que mostram que a remoção de microcontaminantes independe da variação da temperatura (SUÁREZ *et al.*, 2010).

Tabela 3.8 – Avaliação da remoção de alguns microcontaminantes em tratamento secundário para várias ETE do mundo

Tecnologia empregada no tratamento/Local	Compostos avaliados	Concentração do afluente (µg/L)	Concentração do efluente (µg/L)	Nível de Remoção (%)	Referência
Lodos ativados com tanques aeróbios e anóxicos/Suécia	Estrona ^a ; Estradiol ^b ; Ibuprofeno ^c ; Naproxeno ^d ; Diclofenaco ^e ;	0,014 ^a ; 0,003 ^b ; 6,9 ^c ; 4,9 ^d ; 0,23 ^e	0,07 ^a ; 0,0025 ^b ; 0,885 ^c ; 0,34 ^d ; 0,485 ^e	-80 ^a ; 17 ^b ; 87 ^c ; 93 ^d ; -53 ^e	(ZORITA; <i>et al.</i> , 2009)
Lodos Ativados Convencional/Coréia	Trimetoprima ^a ; Sulfametoxazol ^b	0,49 ^a ; 0,61 ^b	0,12 ^a ; 0,18 ^b	75 ^a ; 70 ^b	(CHOI <i>et al.</i> , 2008)
Lodos Ativados Convencional/ EUA	Estriol ^a ; Estrona ^b ; Sulfametoxazol ^c ; Trimetoprima ^d ; Ibuprofeno ^e ; Naproxeno ^f ;	0,060 ^a ; 0,057 ^b ; 7,4 ^c ; 0,57 ^d ; 4,5 ^e ; 3,0 ^f	0,0198 ^a ; 0,00342 ^b ; 10,06 ^c ; 0,872 ^d ; <LD ^e ; 0,12 ^f	67 ^a ; 94 ^b ; -36 ^c ; -53 ^d ; 100 ^e ; 96 ^f	(BLAIR <i>et al.</i> , 2015)
Lodos ativados com tanques aeróbios e anóxicos/Austrália	Carbamazepina ^a ; Fluoxetina ^b ; Atenolol ^c ; Propanolol ^d ; Triclosan ^e	0,59 ^a ; 0,051 ^b ; 0,25 ^c ; 0,018 ^d ; 1,86 ^e	0,62 ^a ; 0,011 ^b ; 0,13 ^c ; 0,045 ^d ; 0,026 ^e	-5 ^a ; 78 ^b ; 48 ^c ; -67 ^d ; 99 ^e	(ROBERTS <i>et al.</i> , 2016)
UASB –Filtro Biológico Percolador (<i>rotosponge</i>)/Brasil	Bisfenol A ^a ; Sulfametoxazol ^b ; Trimetoprima ^c ; Bezafibrato ^d ; Diclofenaco ^e	0,17 ^a ; 0,035 ^b ; 0,065 ^c ; 0,095 ^d ; 0,11 ^e	0,09 ^a ; 0,010 ^b ; 0,035 ^c ; 0,022 ^d ; 0,098 ^e	47 ^a ; 71 ^b ; 46 ^c ; 77 ^d ; 11 ^e	(BRANDT <i>et al.</i> , 2013)
UASB – <i>wetlands</i> /Brasil			0,11 ^a ; <LD ^b ; 0,005 ^c ; 0,052 ^d ; 0,13 ^e	36 ^a ; 100 ^b ; 92 ^c ; 45 ^d ; -20 ^e	
UASB – lagoas de polimento/Brasil			0,24 ^a ; 0,008 ^b ; <LQ ^c ; 0,056 ^d ; 0,037 ^e	-30 ^a ; 20 ^b ; 100 ^c ; 41 ^d ; 66 ^e	
UASB – lagoas de polimento/Índia	Ftalto de dietila ^a ; Ftalto de dibutil ^b ; Dibutilftalto ^c ; Ftalato de di-(2-etilexila) ^d	7 ^a ; 14 ^b ; 2 ^c ; 19 ^d	0,84 ^a ; 1,2 ^b ; 0,08 ^c ; 5,72 ^d	88 ^a ; 91 ^b ; 96 ^c ; 70 ^d	(GANI; KAZMI, 2016)
Filtro Biológico Percolador/Reino Unido	Trimetoprima ^a ; Sulfametoxazol ^b ; Ibuprofeno ^c ; Diclofenaco ^d ; Naproxeno ^e ; AAS ^f e Atenolol ^g	6,79 ^a ; 0,15 ^b ; 2,98 ^c ; 0,26 ^d ; 1,46 ^e ; 18,48 ^f ; 33,11 ^g	3,05 ^a ; 0,023 ^b ; 0,42 ^c ; 0,14 ^d ; 0,70 ^e ; 0,49 ^f ; 7,06 ^g	55 ^a ; 85 ^b ; 86 ^c ; 46 ^d ; 54 ^e ; 97 ^f ; 79 ^g	(KASPRZYK-HORDERN; <i>et al.</i> , 2009)
Filtro Biológico Percolador/EUA	Azitromicina ^a ; Sulfametoxazol ^b	0,11 ^a ; 0,26 ^b	0,27 ^a ; 0,18 ^b	-246 ^a ; 32 ^b	(BARTELT-HUNT <i>et al.</i> , 2009)

3.5 Tecnologias alternativas para remoção dos microcontaminantes

Devido a grande variedade de microcontaminantes existentes nas matrizes ambientais e também às diversas propriedades físico-químicas que esses compostos possuem, não existe um tratamento específico que seja 100% eficiente para assegurar a remoção completa dos microcontaminantes. Entretanto, existem processos com nível de confiabilidade ótimo e comprovadamente eficientes que são capazes de eliminar grande parte dessas substâncias utilizando os mecanismos citados no capítulo 3.3. Dentre eles podemos citar a adsorção em carvão ativado e filtros que utilizam de meios porosos para promover a biodisponibilidade dos microcontaminantes para que ocorra a biodegradação desses compostos (filtros bioativos). Essas são tecnologias de interesse envolvidas nesses trabalho. Uma visão geral dessas opções de tratamento será apresentada a seguir com o intuito de demonstrar a eficiência e deficiência de cada técnica na remoção dos microcontaminantes. Outras tecnologias como os processos oxidativos avançados, coagulação e floculação e reatores de membrana, também são utilizados como tratamento específico para os microcontaminantes, contudo, unidades que utilizam desses tipos de tecnologia são onerosas e de complexa operação (BRANDT, 2012),

3.5.1 Sorção em carvão ativado

A utilização do carvão ativado para tratamento através do campo adsorativo, que esse material possui em abundância, é comumente adotada para controlar o sabor e dar maior qualidade à água potável. Entretanto, esse material também pode ser utilizado para o tratamento de efluentes secundários, com grande potencial de remoção dos microcontaminantes. Isso ocorre pois o carvão ativado possui a capacidade de sorver certos contaminantes, deixando-os biodisponíveis para a degradação pela ação enzimática de alguns micro-organismos (PAREDES *et al.*, 2016). Tanto o carvão ativado em pó (CAP) como o carvão ativado granular (CAG) têm sido amplamente utilizados em processos de adsorção (KOVALOVA *et al.*, 2013b).

O carvão ativado em pó tem sido considerado como um adsorvente eficaz para o tratamento de compostos orgânicos persistentes como os fármacos e desreguladores endócrinos (MUSSATTO; ROBERTO, 2004). Uma vantagem do emprego dessa substância em relação ao tratamento é que ela pode ser utilizada de forma contínua (sempre disponível como integrante do tratamento) ou intermitente (quando há o risco de contaminação por contaminantes) (GERRITY *et al.*, 2011). Entretanto, por estar em pó as condições de recuperação dos sítios ativos desse composto se torna mais complexa, sendo esta uma desvantagem desse material, além disso o ajuste na dosagem para

aproveitar as plenas condições de tratamento que esse composto pode oferecer também não é simples (NAJM *et al.*, 1991).

Em estudo utilizando o CAP como pós tratamento para reatores de membrana, com o objetivo de eliminar microcontaminantes em efluentes hospitalares, Kovalova *et al.* (2013) chegaram a conclusão que o carvão ativado em pó foi extremamente eficiente, alcançando níveis de remoção de até 86% para determinados fármacos. Nesse estudo, os autores dosaram o carvão ativado em diferentes concentrações (8, 23 e 43 mg/L) com um tempo de detenção do reator de 2 dias.

Em relação a adição do CAP em estações de tratamento em escala real, a configuração mais comumente utilizada é a adição desse material nos tanques de lodos ativados ou como pós-tratamento para o polimento do efluente final (LUO *et al.*, 2014). Em estudo realizado para avaliar a eficiência de remoção de microcontaminantes por adição de CAP no tratamento de efluentes domésticos, constatou que a adição do carvão ativado em pó mostrou ser capaz de reduzir os níveis dos contaminantes estudados em mais de 80% (BOEHLER *et al.*, 2012).

Assim como o CAP o CAG é utilizado em estações de tratamento de esgoto para melhorar a eficiência de tratamento de contaminantes com difícil biodegradabilidade. Os mecanismos que atuam no CAG são semelhantes aos do CAP. A principal diferença do carvão ativado em pó para o carvão ativado granular é o tamanho das partículas do material. O CAP possui partículas com tamanho máximo de 100µm (SNOEYINK, 1990). Já a maioria dos CAP (65 a 95%) possui tamanho menor que 44µm (BRADY, 1997).

Grover *et al.* (2011) analisaram uma unidade de CAG em grande escala, tratando efluente de estação de tratamento de esgoto em escala real. A unidade foi avaliada em termos da eficiência de remoção de estrogênios esteróides e fármacos. Os autores observaram para essa unidade, consideráveis remoções de estrogênios e esteróides, com níveis de variação de 84 a 99%. Para os fármacos (mebeverina, indometacina e diclofenaco) o nível de remoção foi consideravelmente menor, variando de 17 a 23%.

Inúmeros estudos mostram o CAP e o CAG como formas eficientes para remoção de microcontaminantes com características não polares ou seja $K_{ow} > 2$ (Rossner *et al.*, 2009; Verlicchi *et al.*, 2010b). No entanto, além das características do composto, a dosagem e o tempo de atividade também interferem na eficiência do tratamento por carvão ativado, podendo essa ser significativamente reduzida pela massiva presença de matéria orgânica natural, já que a matéria

orgânica compete pelos sítios ativos do carvão ativado, bloqueando os seus poros e diminuindo a área superficial para a adsorção dos microcontaminantes (COOK; NEWCOMBE; SZTAJNBOK, 2001).

3.5.2 Filtros bioativos

Os filtros bioativos são unidades inovadoras que aliam o crescimento de um biofilme ativo a leitos fixos ou móveis compostos por materiais inertes (LUO *et al.*, 2014). Essas unidades são capazes de promover com eficiência a remoção de matéria orgânica com tempos de detenção hidráulicos relativamente menores, utilizando áreas reduzidas (GUO *et al.*, 2012). Com relação a remoção dos microcontaminantes nesse tipo de unidade, devido a melhor taxa de transferência de oxigênio no leito, há uma maior taxa de nitrificação com a presença de organismos nitrificantes, que são potenciais removedores de alguns fármacos e DE através dos seus metabolismos (FERNANDEZ-FONTAINA *et al.*, 2012). Ademais, unidades com esse tipo de conformação possuem custos operacionais menores quando comparadas a outros tipo de tecnologias como os processos oxidativos avançados e remoção por carvão ativado (GUO; *et al.*, 2012).

A utilização de filtros bioativos é uma técnica promissora para a remoção de microcontaminantes (Reungoat *et al.*, 2011). Entretanto, ainda são necessários mais estudos sobre a biodegradação dos microcontaminantes assim como as vias metabólicas dos micro-organismos envolvidos nesse processo para que essa técnica se consagre. Os sistemas de biofiltração comumente utilizados para remoção de contaminantes nos efluentes domésticos incluem filtros de gotejamento, filtros de areia e filtros de carvão ativado biológico. Em estudo desenvolvido por Reungoat *et al.* (2011), foram avaliados e comparados filtros de areia e carvão ativado granular para remoção de carbono orgânico dissolvido, fármacos e produtos de higiene pessoal. Os resultados demonstraram que o filtro de carvão ativado teve níveis de remoção para os fármacos (diclofenaco, carbamazepina, sulfametoxazol e gemfibrozil) maiores que 90%, reduzindo o risco potencial de contaminação ambiental e/ou na saúde humana por esses compostos. Por outro lado, os filtros de areia só conseguiram uma eliminação limitada para fármacos.

Entretanto, Lundström *et al.* (2010) e Gabet-giraud *et al.* (2010), mostram que filtros de polimento de areia operados com baixa taxa de aplicação superficial ($< 20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) podem ser eficientes na remoção do 17β -estradiol e do 17α -etiniestradiol, além de apresentarem remoção parcial do Bisfenol A. Ademais, para compostos hidrofóbicos com coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) maior que três, Nakada *et al.* (2007) observaram eficiências de remoção maiores que

80% em filtros de polimento de areia operados com alta taxa ($110 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$). Outro estudo conduzido por Escolà Casas; Bester (2015) mostrou que filtros de areia operados a baixas taxas de aplicação superficial ($0,012 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$), tiveram níveis de remoção de 41, 94, 58, 57 e 85% para fármacos como diclofenaco, propranolol, iopromida, iohexol e iomeprol, respectivamente. Os autores observaram que para estes compostos, a eficiência de remoção dependia do tempo de detenção hidráulico na unidade. Outros fármacos como tebuconazol e propiconazol tiveram apenas 59 e 21% de remoção respectivamente. De acordo com os autores, outros fatores além do TDH influenciavam na remoção desses compostos. Como conclusão, os pesquisadores consideraram os filtros de areia como uma opção para tratamento avançado, principalmente em pequenas estações de tratamento esgoto, que trabalham com vazões reduzidas.

3.6 *Legislação aplicada aos fármacos e desreguladores endócrinos*

Os crescentes estudos e comprovações dos efeitos adversos dos DE e fármacos para a saúde pública e meio ambiente vêm trazendo as autoridades mundiais a se preocuparem com a temática e, conseqüentemente, utilizarem de instrumentos legislativos para minimizar os efeitos tóxicos crônicos que esses microcontaminantes possam causar. Contudo, a grande diversidade desses compostos, a dificuldade de padronização das análises para diferentes matrizes e baixas concentrações, os custos dessas análises, as dificuldades na identificação dos produtos mais perigosos e a dificuldade na eliminação dessas substâncias no ambiente, são fatores que dificultam esse processo legal.

Em países da Europa e da América do Norte, as autoridades já se preocupam em redigir uma legislação específica para os fármacos e DE há muitos anos. Entretanto, o grande marco no que tange a regulamentação dos fármacos e desreguladores endócrinos aconteceu após o seminário europeu em Weybridge, em Dezembro de 1996. Este seminário reuniu autoridades políticas e cientistas da Europa, Estados Unidos e Japão, assim como importantes organizações mundiais como a OMS, a Fundação Europeia da Ciência e o Conselho Europeu das Federações da Indústria Química e discutiu efeitos dos fármacos e DE no meio ambiente e suas ações no organismo dos seres humanos, associando o uso indiscriminado de certos produtos com o declínio da fertilidade masculina e o aparecimento de câncer nos órgãos femininos. Uma das principais conclusões desse seminário foi que a exposição prolongada aos fármacos e DE é extremamente nociva à saúde e ao meio ambiente, sendo necessários cuidados extras na utilização/consumo desses produtos. Essas premissas constituem o princípio da precaução. (COM 706, 1999.)

Nos anos seguintes (1997 e 1998), o parlamento europeu constituiu uma comissão para adotar ações específicas, com o intuito de elaborar um sistema legislativo, para versar sobre os efeitos dos fármacos e DE e colocar à disposição do público toda a informação disponível sobre o assunto. Em março de 1999, o comitê constituído pelo parlamento europeu e denominado de *Scientific Committee for Toxicity and Ecotoxicity and the Environment* (SCTEE) publicou um relatório intitulado *Human and wildlife health effects of endocrine disrupting chemicals with emphasis on wildlife and ecotoxicology test methods*. Esse relatório identificou e ratificou os problemas de desregulação endócrina causados por algumas substâncias (HENRIQUES, 2008).

Em dezembro de 1999, baseada no princípio da precaução, estipulado em 1996, a comissão gerou o primeiro documento específico legislativo sobre os fármacos e desreguladores endócrinos, o COM (1999) 706. Esse documento, denominado *Community strategy for endocrine disruptors*, descreve ações para fazer face aos eventuais impactos ambientais e sanitários causados pelo efeito da desregulação endócrina de alguns compostos. A partir da COM (1999) 706, em Março de 2000, a comissão europeia formada para cuidar dos assuntos relacionados aos fármacos e DE, adotou novas medidas para o avanço de instrumentos regulatórios. Assim, a comissão concluiu que haveria a necessidade de desenvolver estratégias rápidas e eficazes de gestão de riscos envolvendo estudos mais aprofundados sobre esses microcontaminantes e a necessidade de universalização da política global no que tange esses produtos químicos. Em Outubro de 2000, o parlamento europeu adotou uma resolução sobre os fármacos e DE, salientando a aplicação do princípio da precaução (1996) e convocando a comissão a listar as substâncias consideradas como desreguladoras endócrinas para que fossem constituídas medidas legais imediatas. Assim em 2001, a comissão apresentou o segundo documento legal versando sobre os fármacos e DE, a COM (2001) 262 (HENRIQUES, 2008).

A elaboração desta lista passou por duas fases. A primeira baseada na análise independente das evidências dos efeitos desreguladores endócrinos e na exposição dos seres humanos e animais de diversas substâncias. A segunda, em consequência da primeira, objetivou a definição de substâncias mais perigosas como prioridade (COM 262, 2001).

O resultado da primeira fase foi divulgado através de documento intitulado *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in Endocrine Disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting*, ao qual foram identificadas 553 substâncias que possuíam alguma evidência de ser desregulador endócrino. A partir da listagem da primeira fase, foram definidas pelo comitê, por prioridade,

quais substâncias seriam passíveis de ações legais, tendo em vista a avaliação do papel dessas substâncias como desreguladoras endócrinas (COM 262, 2001). O resultado da segunda fase foi uma lista prioritária com 118 substâncias das quais 66 eram comprovadamente desreguladores endócrinos e 52 com fortes potenciais. A partir daí, foi estabelecido que dentre as 118 substâncias, 12 eram prioritárias para o enquadramento legal, sendo nove delas produtos químicos industriais e as outras três hormônios sintéticos ou naturais. As 435 substâncias restantes não tiveram evidências suficientes para serem enquadradas como DE. Para esses dois grupos, foram propostos estudos diferentes, para embasar decisões futuras sobre a legislação exclusiva de substâncias desreguladoras endócrinas. Esses dois estudos iniciaram-se em simultâneo no ano de 2001. O primeiro intitulado *Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disruptor priority list of actions*, e o segundo — *Study of gathering information on 435 substances with insufficient data* (SEC 1372, 2004) As conclusões destes dois estudos são apresentadas no documento SEC (2004) 1372.

Em Novembro de 2007, outro documento relatando o andamento das pesquisas para composição de legislação sobre os fármacos e DE foi publicado. O SEC (2007) 1635 abrangeu estratégias traçadas para regulamentação de substâncias desreguladoras endócrinas no período 2004 a 2006. Esse documento apresentou medidas a curto, médio e longo prazo para regulação dos fármacos e DE. As ações a curto e em médio prazo focaram na pesquisa de dados científicos sobre novas substâncias candidatas, com intuito de atribuir prioridades para ensaios, orientar os esforços de investigação e monitoramento. As ações em longo prazo objetivaram a revisão e eventual adaptação das políticas e da legislação comunitária. Até a data deste documento foram investigadas 575 substâncias, das quais 320 mostraram fortes evidências de desregulação endócrina (SEC 1635, 2007; HENRIQUES, 2008).

A partir dos estudos elaborados e listas publicadas, inúmeras medidas legislativas foram tomadas. Dentre elas destaca-se o regulamento n.º 1907/2006, referente ao registro, avaliação, autorização e restrição de químicos (REACH), onde as substâncias com propriedades de desregulação endócrina fazem parte de um grupo incluso na lista de substâncias sujeitas a autorização ou substituição para uma determinada aplicação. Desde 2011, produtos que contenham substâncias que estão presentes na lista de candidatos a DE, devem ser comunicados e passar por aprovação pela Agência Europeia de Produtos Químicos (CHAVES, 2016).

Em países da América do Norte como o Canadá, a legislação também abarca sobre os fármacos e DE, mostrando que para o governo essas substâncias são problemáticas para o meio ambiente e

para a saúde da população. Dentre alguns atos em vigor na legislação canadense, o *Canadian Environmental Protection Act, 1999*, por exemplo, reconheceu como tóxicas as substâncias nonilfenol e etoxilatos de nonilfenol. Além disso, o governo apoiou pesquisas institucionais e acadêmicas para o desenvolvimento de ensaios normalizados para identificação dos DE em matrizes ambientais. Em 2010, foi publicada uma proposta para regulamentação dos sistemas de tratamento de efluentes, com o intuito de reduzir o aporte dos microcontaminantes associados às estações de tratamento de esgoto canadenses. Para isso, foram estudados processos de remoção em nível secundário ou equivalentes.(CHAVES, 2016)

No Brasil, ao contrário do que ocorre nos países desenvolvidos, não há nenhuma legislação, norma, protocolo, procedimento, ato ou decreto que pormenor que seja, tente regulamentar a presença e disposição dos fármacos e desreguladores endócrinos no ambiente. Apesar da importância da identificação dessas substâncias na natureza e do conhecimento dos efeitos adversos que elas podem causar à saúde humana e aos animais, atualmente, a preocupação das autoridades ainda perpassa em atender com rede coletora, locais que ainda lançam os efluentes brutos nos córregos e rios.

Mesmo mostrando em diversos estudos que há presença de microcontaminantes em efluentes de estações de tratamento de esgoto do país assim como também em águas superficiais, a legislação não versa sobre o assunto. Em concordância aos países desenvolvidos, a criação de leis ou atos regulatórios, ajuda a garantir a segurança sanitária em relação ao aporte dos fármacos e DE no ambiente.

A regulamentação dos fármacos e desreguladores endócrinos estão longe de estar resolvida em todo mundo. São necessários não só, métodos confiáveis para comprovar o potencial de desregulação endócrina de vários compostos, como medidas legislativas impositivas que impeçam a sua liberação no meio ambiente. Devido à presença desses compostos em concentrações extremamente baixas, a dificuldade de métodos analíticos com alto valor de confiabilidade para a detecção destas substâncias é um fator que atrapalha a solução deste problema ambiental em escala mundial (CHAVES, 2016; HENRIQUES, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

Esse trabalho foi desenvolvido na estação de tratamento de esgoto Arrudas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), que foi projetada para tratar, em final de plano, uma vazão de 4,5m³/s, o que equivale a uma população de 1,6 milhões de habitantes. A ETE Arrudas entrou em operação no mês de outubro de 2001, com o tratamento primário, e em janeiro de 2003 já operava com o tratamento secundário. A tecnologia utilizada por esta estação de tratamento é a de lodos ativados convencional.

4.2 Descrição do aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental desenvolvido para essa pesquisa segue o desenho esquemático da Figura 4.1. O sistema foi composto por uma bomba centrífuga da marca *Schneider*® modelo BCR-2001, um pré-filtro de plástico com abertura de malha de aço inoxidável de 2 mm e enchimento de brita nº2, um reservatório de PVC de 1.000 litros, uma bomba peristáltica da marca Provitec® modelo multicanal com quatro saídas independentes e quatro colunas de acrílico como pode ser observado nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. O período experimental estimado foi dividido em duas fases de um mês e meio cada, totalizando três meses de experimento. No primeiro mês as colunas foram iniciadas com a taxa de aplicação superficial de 16 m³/m².dia. No segundo mês a taxa de aplicação superficial aplicada foi de 50 m³/m².dia. Dessa forma, foi possível testar a influência da taxa de aplicação superficial nas vias de remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos no efluente doméstico por meio das principais formas de degradação desses microcontaminantes (adsorção e remoção biológica). Os experimentos foram realizados utilizando o efluente tratado da ETE Arrudas, bombeado a partir da ala de lançamento desse efluente no Rio Arrudas para o reservatório de PVC.

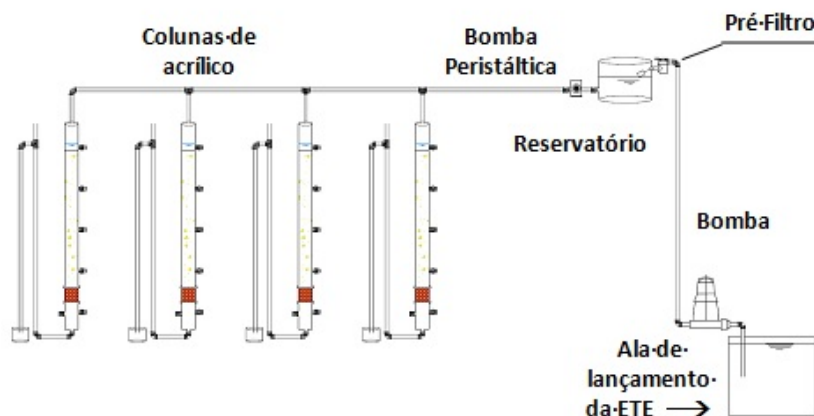


Figura 4.1 - Esquema do aparato experimental



Figura 4.2 - (A) Bomba de Esgoto

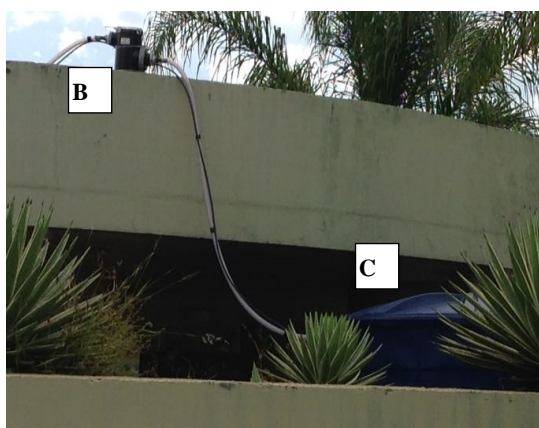


Figura 4.3 - (B) Pré-Filtro e (C) Reservatório

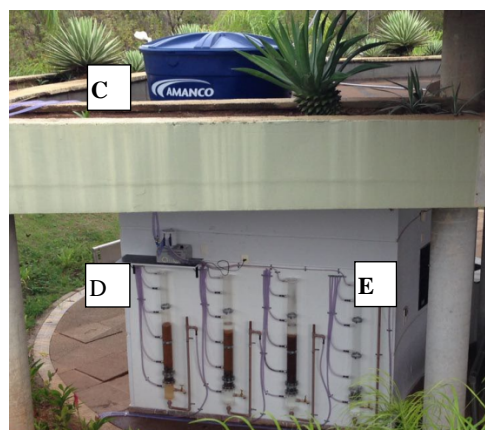


Figura 4.4 - (C) Reservatório, (D) bomba peristáltica e (E) colunas de acrílico

4.2.1 Sistema de polimento

Bomba de esgoto: A bomba de esgoto utilizada na unidade de polimento proposta nesse trabalho teve como função recalcar o esgoto tratado, da ala de lançamento da ETE Arrudas, até a caixa de 1.000 litros, através de mangueira de 1/2". O reservatório que recebeu o efluente tratado foi instalado sobre a laje do centro de educação ambiental (CEAM) situado no final da ETE. Este equipamento operou com uma vazão de 2,0 m³/h durante todo o experimento.

Reservatório de PVC: Para compor o sistema, foi utilizado um reservatório de PVC com capacidade de 1.000 litros. Dentro desse reservatório foram instaladas duas boias elétricas que permitiram que o mesmo funcionasse com variação constante nível, protegendo assim o excessivo acionamento e desligamento da bomba de esgoto. Esse reservatório recebeu, através do recalque da bomba já mencionada, uma parte do efluente tratado pela ETE Arrudas. O controle de nível neste caso é extremamente importante para garantir o bom funcionamento da bomba peristáltica, que é alimentada por saídas independentes instaladas na base do reservatório. Foi instalado um pré-filtro na entrada deste reservatório com o intuito de barrar sólidos maiores que 2 mm.

Bomba peristáltica com saídas múltiplas: A bomba peristáltica que compõe o aparato possui quatro saídas distintas e, como já mencionado, é alimentada pelo reservatório de 1.000 litros instalado sobre a laje do CEAM. A vazão de trabalho deste equipamento varia de 0,02 m³/dia a 1,00 m³/dia e foi controlada pela rotação do rotor em painel digital do equipamento. Esse equipamento foi fundamental para o sistema já que nele foram controladas as vazões de entrada e consequentemente determinadas as taxas de aplicação hidráulica das colunas.

Colunas de Acrílico: As colunas de acrílico projetadas para esse trabalho foram flangeadas, para facilitar a limpeza da unidade, desta forma foram separadas em três módulos que possuem 1,20 m, 0,10 m e 0,20 m, totalizando 1,50 m de altura cada coluna, conforme a Figura 4.5 e 4.6. O diâmetro nominal da coluna é de 0,10 m e o diâmetro interno é de 0,096 m. Cada coluna possui volume útil de 0,011m³. Foi colocado um ponto de amostragem no final de cada coluna para recolher o efluente após o tratamento proposto. Ao longo do aparato, foram previstos pontos para determinação das perdas de carga na unidade. Cada coluna foi preenchida com um meio filtrante diferente, sendo que todos eles foram colocados sobre uma camada de meio suporte formado por brita nº1 e brita nº2.

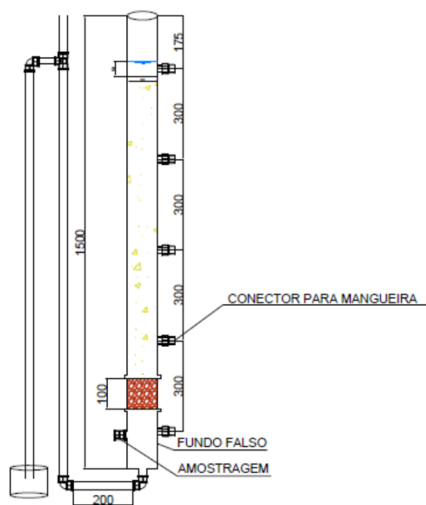


Figura 4.5 – Projeto das colunas de polimento



Figura 4.6 – Colunas de polimento em operação na ETE Arrudas

Meios Filtrantes Cada uma das colunas foi preenchida com um meio filtrante diferente, sendo que a altura destes era a mesma para todas as colunas (30 cm). Além disto, todos os meios filtrantes foram colocados sobre um meio suporte formado por brita nº1 e nº2, com 20 cm de altura, cada um. A primeira coluna foi preenchida apenas com areia, a segunda o preenchimento foi feito com uma mistura de areia e vermiculita na proporção de 90%:10% em volume ocupado do material.

A mesma proporção foi utilizada para a terceira e quarta colunas, que tiveram como enchimento areia + carvão vegetal não ativado e areia + carvão vegetal ativado granular, respectivamente. A proporção e metodologia foram adaptadas da literatura (ALVES 2008), que apresenta a mistura de materiais a areia como uma forma de ganho na capacidade de remoção de alguns contaminantes. A Tabela 4.1 mostra algumas características dos materiais utilizados nesse trabalho. As Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, mostram os materiais utilizados como preenchimento das colunas.

Tabela 4.1 – Características dos materiais filtrantes componentes das colunas de polimento

Material	Fabricante	Superfície específica* (m ² /g)	Porosidade total (%)*	Tamanho médio das partículas (mm)*
Areia	Engenrol	0,0021	43	0,8 a 1,6
Vermiculita Expandida	Vermiculita do Brasil	400	70	4,0 a 6,0
Carvão vegetal não ativado	Ace	12,35	72	2,0 a 2,5
Carvão vegetal ativado granular	Ista	720	75	5,0 a 6,0

* Informações fornecidas pelos fabricantes

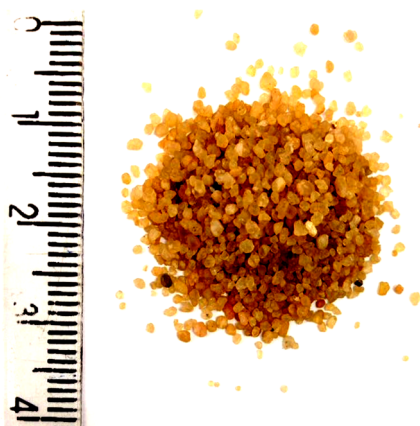


Figura 4.7 – Areia



Figura 4.8 - Vermiculita



Figura 4.9 – Carvão vegetal não ativado



Figura 4.10 - Carvão vegetal ativado

4.2.2 Condições operacionais

O sistema funcionou continuamente com taxas de filtração de 16 e 50 m³/m².dia, o que corresponde a uma vazão de 0,11 m³/dia, e 0,33 m³/dia para cada coluna, respectivamente. O período de operação de três meses para o experimento foi dividido em duas fases. Assim cada fase teve uma taxa de filtração específica, com duração de 45 dias. É importante observar que, para o crescimento e estabilização do biofilme dentro das colunas, o sistema foi operado durante 15 dias ininterruptamente, antes de começar as amostragens. O período de 15 dias foi estabelecido por monitoramento visual do biofilme aparente formado nas paredes da unidade de polimento.

Entre a primeira e a segunda fase de operação do sistema de polimento os meios filtrantes foram trocados por outros idênticos e as colunas de polimento foram lavadas e esterilizadas para que as condições de aclimação do biofilme fossem as mesmas que as empregadas no início da primeira fase.

Para o bom funcionamento do aparato, foram estabelecidos procedimentos operacionais repetidos duas vezes por semana, a fim de melhorar a eficiência de tratamento e aumentar a vida útil do meio filtrante. Sendo assim, foi estabelecido que durante todo período experimental, fosse dada descarga no fundo da caixa de 1.000 litros e feita a limpeza do pré-filtro instalado. Dessa forma, foi possível minimizar o aporte de sólidos responsáveis por colmatar os meios filtrantes.

A Tabela 4.2 apresenta dentro de cada fase, uma síntese das principais condições operacionais definidas para a operação do sistema de polimento.

Tabela 4.2 – Principais condições operacionais das colunas de polimento

Condições operacionais	Fase I	Fase II
Taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	16	50
Duração da etapa (dias)	45	45
Tempo de operação (h/dia)	24	24
Vazão de operação (m ³ /dia) por coluna	0,11	0,33
TDH médio (min)	45	15

4.3 Microcontaminantes alvo, amostragem, e análises do sistema

Para definição dos microcontaminantes alvos deste trabalho foram avaliados na literatura as ocorrências dos mesmos no ambiente semelhante ao de interesse (efluente doméstico), seus efeitos para a saúde (ver subitens 3.1 e 3.2), as preocupações com a regulamentação desses contaminantes

e a viabilidade técnica do método analítico utilizado. Dessa forma, foram avaliados 11 compostos entre fármacos e desreguladores endócrinos. Os compostos alvos dessa pesquisa foram: Estrona (E1); 17 β -estradiol (E2); 17 α -etinilestradiol (EE2); Nonilfenol (NP); Octilfenol (OCT); bisfenol A (BPA); Ibuprofeno (IBP), o Naproxeno (NPX), Diclofenaco (DCF), Paracetamol (PCT) e , Genfibrozila (GFB).

Para avaliação da presença dos compostos alvo após o tratamento da ETE Arrudas, assim como o nível de remoção desses compostos nas colunas de polimento foram feitas coletas do efluente tratado pela estação, efluente esse utilizado como afluente das colunas de polimento, e feitas coletas do efluente de cada coluna. Dessa forma foi realizada uma campanha de 10 coletas por fase de operação (ver Tabela 4.2) no efluente tratado pela ETE Arrudas e no efluente do sistema de polimento proposto nessa pesquisa. As coletas foram realizadas em média três vezes por semana, para cada fase de operação do sistema entre os meses de outubro e dezembro de 2016. As amostras foram coletadas de forma simples no período da manhã entre 8:00 h e 10:00 h.

Como pode ser observado na tabela 4.2, cada fase de operação teve uma duração de 45 dias, sendo que os 15 primeiros dias de operação de cada fase foram utilizados para aclimação do biofilme, não havendo coletas nesses dias. Cada amostragem gerou 5 amostras diferentes, sendo elas, amostras do efluente tratado pela ETE (afluente do sistema de polimento), e amostras das quatro colunas utilizadas para o polimento desse efluente. Sendo assim, em cada fase foram coletadas 50 amostras diferentes, totalizando no final do experimento 100 amostras para análise dos microcontaminantes alvo. Para realizar cada amostra eram coletados 800 mL de efluente.

Para caracterizar as matrizes estudadas, e ajudar a esclarecer a remoção dos fármacos e DE através da dinâmica da adsorção e biodegradação ocorrida no sistema de polimento proposto, foram monitorados os seguintes parâmetros físico-químicos na entrada do sistema (efluente tratado pela ETE Arrudas) e saída de cada coluna de polimento: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, DQO, sólidos suspensos totais e sólidos dissolvidos. As análises para temperatura, pH e oxigênio dissolvido foram feitas *in loco* por meio de sonda específica. As demais, no laboratório de análises físico-químicas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), em conformidade com o *Standard Methods* (APHA, 2011). Os resultados dos parâmetros analisados em laboratório foram obtidos das mesmas amostras utilizadas para análises dos microcontaminantes alvo.

4.3.1 Preparação das amostras e extração dos compostos alvo

De cada 800 ml de amostra coletada foram retirados 200 mL para extração dos compostos de interesse desse trabalho. Essa alíquota retirada (200 ml) foi filtrada em aparato a vácuo utilizando filtro de fibra de vidro de diâmetro 47 mm e retenção de partículas de 0,6 µm. da marca MACHEREY-NAGEL®, modelo GF-3. As amostras filtradas foram extraídas imediatamente após as coletas, não havendo nenhum tipo de estocagem.

Para a extração compostos alvos (fármacos e DE), foi utilizada a metodologia para extração em fase sólida (SPE) adaptada do Método 1694 da USEPA (2007). Essa metodologia possibilita o isolamento e a concentração dos analitos de interesse, bem como promove a separação de compostos que possam interferir nas análises cromatográficas utilizadas para identificação e quantificação do composto na amostra. Os interferentes mais comuns são os surfactantes e estão presentes nos detergentes, dentre eles os alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear (LAS) e os seus produtos de degradação os ácidos sulfonocarboxílicos, são os mais encontrados em concentrações elevadas no efluente doméstico (QUEIROZ, 2011).

A extração em fase sólida envolve basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho com o uso de solvente adequado para ativar os sítios de retenção e ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra com a passagem através de cartucho específico; (3) lavagem do cartucho para eliminar interferentes (4) eluição dos analitos de interesse pela passagem de solvente específico através do cartucho para análise.

Para realizar a limpeza das amostras, eliminando compostos interferentes, e concentrar os compostos alvos dessa pesquisa, utilizou-se de dois cartuchos específicos, o Strata SAX® (500 mg) e o Strata X® (500 mg), ambos da marca Phenomenex. O cartucho Strata SAX® é utilizado para retenção de ânions como ácidos orgânicos fortes e surfactantes, já o Strata X® é utilizado para retenção de analitos polares e não polares

Para iniciar o processo de extração em fase sólida, o efluente já filtrado teve o pH ajustado para $2,0 \pm 0,5$ com HCl e foram acrescentados de 50 mg de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Esse processo tem como finalidade acidificar as amostras e quelar metais pesados que possam interferir nas análises. Após a correção do pH e a adição do EDTA, a amostra foi colocada em repouso por duas horas. A extração dos microcontaminantes foi realizada em paralelo para cada cartucho específico, sendo utilizados 100 ml de cada amostra por cartucho. Os cartuchos utilizados

foram previamente condicionados com 10 mL de metanol, 10 mL de água ultra pura e 6 mL de água ultra pura acidificada com HCl (pH 2,0) nesta ordem.

A extração seguiu metodologia adaptada de SANSON *et al.*, (2014). Essa metodologia nos proporciona realizar extrações de grandes volumes de amostra, através de aparato que utiliza pressão positiva de nitrogênio a custos baixos. Estima-se que o valor desse tipo de aparato seja 85% menor que sistemas que utilizam de bomba a vácuo e manifold e 95% de sistemas de extração automática (SANSON *et al.*, 2014). Esse aparato foi montado no laboratório de físico-química do DESA/UFGM e possui esquema mostrado na Figura 4.5. A Figura 4.6 mostra a estrutura montada. A vazão utilizada para as extrações foi de aproximadamente 5 mL/min.

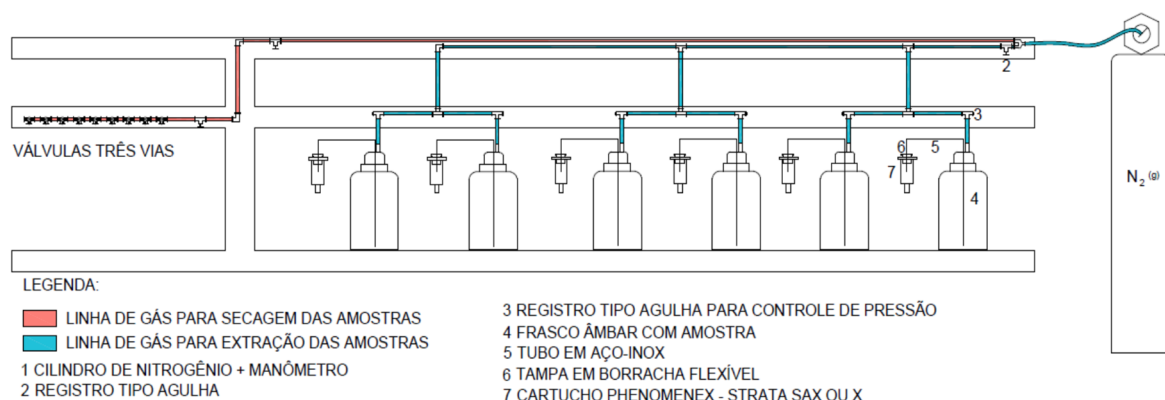


Figura 4.11 - Esquema da montagem do aparato para extração das amostras



Figura 4.12 - Estrutura de montagem para extração das amostras

Para a recuperação dos compostos de interesse, os cartuchos Strata SAX foram eluídos com 10 mL de acetato de etila e, os cartuchos Strata X, previamente limpos com 10 mL de água ultra pura e eluídos com 10 mL de metanol e 6 mL de uma mistura metanol e acetona (1:1). Os extratos foram juntados e evaporados com fluxo de nitrogênio gasoso até atingirem volume de 1 mL. Esse volume foi transferido para vials. O conteúdo dentro do vial foi totalmente seco com nitrogênio gasoso e congelado para posterior análise em cromatografia gasosa.

4.3.2 Análise dos fármacos e desreguladores endócrinos

As análises dos extratos orgânicos obtidos na fase de extração foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/UFOP). Os analitos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) utilizando o equipamento GCMS-QP2010 plus, (Shimadzu®). É importante salientar que para a realização das análises feitas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, foi necessária, antes da inserção da fase orgânica seca no equipamento, a etapa de derivatização, que é a conversão das moléculas polares ou não voláteis da amostra em suas formas voláteis (XU *et al.*, 2010) através da adição de BSTFA (trifluoroacetamida)+1% TCMS (trimetilclorosilano). Esse procedimento se fez necessário para tornar os analitos de interesse, passíveis de análise em GC. A Figura 4.13 mostra o equipamento utilizado.



Figura 4.13 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas

Como as análises dos compostos alvos foram realizadas pela UFOP e não foi objetivo principal desta pesquisa, o desenvolvimento e validação dos métodos analíticos, não serão descritos com maiores detalhes. A Tabela 4.3 mostra as substâncias alvo desse trabalho, assim como os limites de detecção e quantificação e o índice de recuperação dos analitos para a metodologia de extração empregada.

A Tabela 10.1 apresentada no item Apêndice ao final deste trabalho mostra as condições cromatográficas do equipamento utilizado.

Tabela 4.3 - Parâmetros de validação do método analítico

Composto	R ²	LDM (ng/L)*	LQM(ng/L)*	Índice de recuperação (%)
Estrona	0,9903	2,66	8,88	34,3
17β-estradiol	0,9977	3,68	12,28	36,4
17α-etiniestradiol	0,9968	6,06	20,19	32,5
4-nonilfenol	0,9942	5,78	19,28	37,0
4-octilfenol	0,9950	1,95	6,49	47,7
Bisfenol A	0,9957	3,05	10,17	91,0
Ibuprofeno	0,9893	1,36	4,53	79,8
Naproxeno	0,9697	5,21	17,35	65,7
Diclofenaco	0,9576	3,58	11,94	60,0
Paracetamol	0,9917	1,03	3,44	60,7
Genfibrozila	0,9935	1,80	6,01	63,7

* LDM e LQM foram calculados pelo método da relação sinal/ruído (S/R = 3 para o LD e S/R = 10 para LQ) considerando um fator de concentração de 250, índice de recuperação.

LDM= limite de detecção do método; LQM = limite de quantificação do método

4.4 Análise estatística dos dados

Para realizar os testes estatísticos necessários, de forma a possibilitar comparações entre as medidas de tendência central dos grupos de dados amostrais obtidos nesta pesquisa, foi utilizado o *software* STATISTICA 10.0. A análise estatística objetivou o suporte à discussão dos resultados nos próximos capítulos.

Por se tratar de dados ambientais e sem distribuição normal, os testes aplicados foram do tipo não paramétrico, sendo esses os mais adequados para distribuições não simétricas. Considerou-se o nível de significância de 5% para os testes (valor comumente utilizado em estudos ambientais) (SABINO; LAGE; ALMEIDA, 2014).

O teste estatístico utilizado para verificar a hipótese de remoção dos macro e microcontaminantes em uma determinada coluna de polimento, foi o *U* de *Mann-Whitney* para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos grupos de dados de concentrações dos compostos afluentes e efluentes, dois a dois.

Para testar a influência do tempo de detenção hidráulico das colunas na remoção dos macro e microcontaminantes, utilizou-se o teste estatístico não paramétrico de comparações múltiplas entre grupos *Kruskal-Wallis*, comparando os grupos de dados de concentração efluente nas diferentes condições operacionais.

Com o intuito de comparar o desempenho entre as colunas de polimento para cada fase, foi realizada uma avaliação do efeito do uso dos diferentes tipos de materiais filtrantes nessas colunas sobre a remoção dos compostos. Dessa forma optou-se pelo uso do teste estatístico de *Wilcoxon* para amostras pareadas ou dependentes. A utilização desse tipo de teste visa aumentar a eficiência dos resultados, uma vez que os torna mais perceptível a ínfimas variações (VORAPRATEEP, 2013). Esse teste só foi possível ser realizado porque as colunas possuíam as mesmas características construtivas (exceto por serem preenchidas com diferentes tipos de meio filtrante), além de receberem o mesmo efluente e serem submetidos a TAS iguais entre as fases de operação (ver Tabela 4.2).

4.5 Metodologia e análises empregadas para realização do teste rápido de Coluna em Pequena Escala (RSSCT – Rapid Small-Scale Column Test)

Para verificar o potencial de adsorção dos meios filtrantes utilizados nas colunas de polimento, foi utilizado o Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala (RSSCT – *Rapid Small-Scale Column Test*) regido pela Norma D6586-03 da ASTM. Esse teste permitiu verificar em um curto espaço de tempo e com uma reduzida massa de meio filtrante, qual a capacidade de adsorção das colunas de polimento em maior escala propostas nessa pesquisa.

4.5.1 Montagem das colunas de adsorção e do aparato experimental

As colunas em escala reduzida foram montadas no laboratório de físico-química do DESA/UFMG, se assemelhando às colunas de polimento em operação instaladas no final da ETE Arrudas. Para a montagem das colunas foram utilizados os mesmos materiais para meios filtrantes, misturados nas mesmas proporções, da unidade de polimento em maior escala desse trabalho, inseridos em buretas de 50 ml devidamente dimensionada para realização do teste. A Figura 4.14, mostra como foram montadas as colunas para o RSSCT.

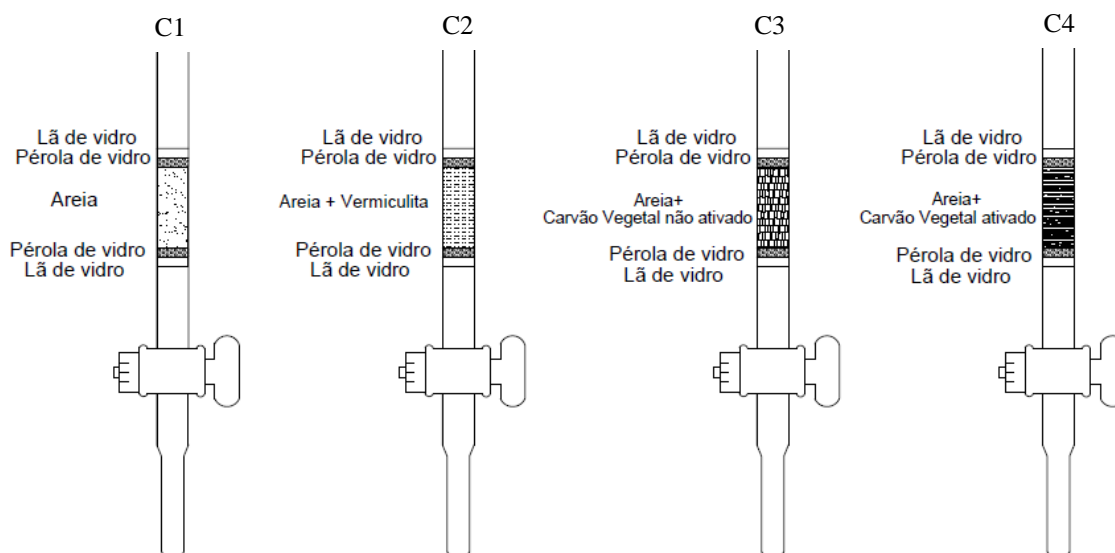


Figura 4.14 – Esquema de montagem das colunas para o teste rápido

Cada coluna foi alimentada com efluente da ETE Arrudas, coletado no dia do início dos testes e armazenado em bombona esterilizada. As colunas foram alimentadas aos pares. Para as conexões do sistema foram utilizadas mangueiras novas de silicone nº 100, 150 e 200. As vazões utilizadas para alimentação das colunas com o efluente da ETE Arrudas foram controladas através de duas bombas peristálticas, idênticas, da marca Gilson®. Essas vazões foram controladas constantemente para evitar alterações bruscas, o que comprometeria a reprodutibilidade dos experimentos. Devido à limitação desses equipamentos só foi possível simular as colunas em pequena escala para a taxa de aplicação superficial de 50 m³/m².dia.

Para verificar apenas o efeito de adsorção nas colunas, o efluente utilizado no teste foi autoclavado assim como o recipiente que o continha. Todo material não autoclavável que entrou em contato com esse efluente foi submetido à luz ultravioleta por 20 minutos antes do início do RSSCT. As colunas foram cobertas com papel alumínio para evitar o efeito da fotodegradação e a aclimação de microalgas e biofilme nas paredes da bureta. Para alimentação das colunas, após autoclavado, o efluente foi fortificado com os compostos alvo desse trabalho (ver Tabela 4.4) em uma concentração de 100 ppb.

Para estabilização dos meios filtrantes componentes das pequenas colunas foi feita uma limpeza com fluxo ascendente de aproximadamente 1,5 ml/min com água ultra pura durante 24 horas. Após a verificação da estabilização das colunas foi iniciada a alimentação com efluente para começar o teste de adsorção. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram o aparato experimental montado no laboratório de físico-química do DESA/UFGM.



Figura 4.15 – Teste de colunas sem cobertura



Figura 4.16 - Teste de colunas com cobertura

4.5.2 Condições operacionais, amostragem e análises

Para a realização do teste de adsorção as colunas foram construídas baseadas em parâmetros operacionais da escala piloto instalada ao final do tratamento da ETE Arrudas: foram respeitados parâmetros como tamanho da partícula e taxa de aplicação superficial. A Tabela 4.4 mostra os principais parâmetros utilizados para construção das colunas, assim como as condições operacionais das mesmas.

Tabela 4.4 – Condições operacionais para o RSSCT

Parâmetro	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Tempo de contato em vazios (min)	1,45	1,45	1,45	1,45
Taxa de aplicação superficial (m ³ /m ² .dia)	50	50	50	50
Vazão (ml/s)	0,038	0,038	0,038	0,038
Comprimento do leito (cm)	5,0	5,0	5,0	5,0
Material constituinte do leito filtrante	Areia	Areia+Vermiculita	Areia+Carvão vegetal não ativado	Areia+Carvão vegetal ativado
Massa do leito filtrante (g)	6,85	4,52	5,66	5,63

Para verificar o potencial de adsorção das colunas, primeiramente foram coletadas em triplicata amostras do efluente da ETE Arrudas, utilizado para alimentar o sistema. Para cada amostragem foram utilizados 7 ml do efluente. Esse efluente foi submetido à varredura em espectrofotômetro onde se podem identificar picos de leitura nos comprimentos de onda lambda 300 nm, 410 nm e 460 nm. Esses comprimentos de onda foram os escolhidos então para analisar a capacidade de adsorção das colunas em pequena escala.

No espectrofotômetro o resultado da interação do feixe de luz através de uma molécula orgânica é medido através da absorbância em determinados comprimentos de onda. Essa absorbância é, geralmente, o resultado de uma transição eletrônica. Dependendo da energia necessária para que ocorra essa transição eletrônica, a estrutura orgânica absorverá a luz em diferentes pontos do espectro. A luz ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 180 e 400 nanômetros (nm), enquanto que a luz visível tem comprimento de onda entre 400 e 780 nm.

De acordo com Bruce, (2006), o comprimento de onda de 300 nm representa a presença de cetonas e aldeídos. Esses compostos produzem três bandas de absorção, sendo duas observadas na região do ultravioleta nos comprimentos de onda 150 nm e 190 nm e a terceira de 270-300 nm. As cetonas e aldeídos presentes nas amostras podem indicar a ocorrência de microcontaminantes que possuem esses grupos como componentes, além de representarem também subprodutos da degradação de algumas substâncias, como por exemplo, o bezafibrato, um antilipêmico encontrado comumente em efluentes domésticos no Brasil (MELO *et al.*, 2009).

De acordo com Senesi *et al.*, (1991), os comprimentos de onda 410 e 460 nm representam a presença de substâncias húmicas (SHs) na matriz analisada. As substâncias húmicas estão relacionadas à matéria orgânica presentes em determinadas matrizes ambientais. De acordo com Azevedo; Nozaki, (2008) as substâncias húmicas constituem de 70 a 80% da matéria orgânica encontrada em amostras de solo, água e efluentes domésticos. Essas substâncias são de ocorrência natural e apresentam coloração escura (o que confere cor ao efluente doméstico), além disso, são refratárias e possuem elevada massa molecular. Por possuir estrutura complexa e variável, as substâncias húmicas apresentam importante papel ambiental na interação com compostos orgânicos antropogênicos; através da alteração da turbidez e da interação com nutrientes (AZEVEDO; NOZAKI, 2008). Dentre os componentes das SHs, as xantonas, hidroxixantonas, o ácido salicílico e ácido ferúlico se apresentam nos comprimentos de onda 410 nm, já para o comprimento de onda 460 nm as substâncias detectadas são os β -naftol (SENESI *et al.*, 1991).

A escolha por analisar a capacidade adsorptiva através do comprimento de onda ocorreu devido ao protocolo de extração em fase sólida, mostrado no item 4.3.1, exigir volumes de efluente acima da capacidade de produção das colunas nas condições de operação impostas, ou seja, não sendo possível coletar a quantidade de efluente suficiente no tempo determinado para realização do teste RSSCT com resultados satisfatórios.

Para realização do teste foram feitas coletas do efluente das quatro colunas a cada 60 minutos. O teste para cada coluna foi iniciado na mesma hora e finalizado a partir do momento que o valor da absorbância do efluente da ETE Arrudas nos lambdas 300 nm, 410 nm e 460 nm, se assemelhavam ao valor do efluente das colunas. Dessa forma foi possível avaliar a curva de transpasse para cada material utilizado como meio filtrante e também verificar o tempo de saturação para cada coluna, sendo possível concluir a capacidade de adsorção dos meios filtrantes em relação às substâncias responsáveis pela absorbância nos comprimentos de onda estabelecidos.

Com relação aos microcontaminantes, uma alíquota de 200 ml do efluente de cada coluna e do afluente (efluente tratado da ETE Arrudas) que alimentava o sistema foi coletada no tempo 120 minutos e no final do teste de cada coluna. Essa amostragem foi submetida aos mesmos protocolos para análises dos microcontaminantes apresentados no item 4.3 desse trabalho. Com essa análise foi possível verificar a saturação dos meios filtrantes utilizados nas colunas de polimento para os microcontaminantes avaliados nessa pesquisa.

4.5.3 Determinação da capacidade de adsorção através da taxa de absorbância

Depois de obtidas as curvas de ruptura para cada ensaio com o efluente das colunas, calculou-se a capacidade de adsorção de cada meio filtrante através da taxa de absorbância em % do adsorvato no λ determinado para a massa de adsorvente utilizada nas colunas do teste. Essa relação está representada na Equação 1, adaptada de MHW (2005).

Equação 1:

$$T_{TR} = \frac{T_{adv}}{M_{ads}} = \frac{\frac{(Abs_r - Abs_0)}{Abs_r} \cdot 100\%}{T_{tr} \cdot M_{ads}} \quad \text{Equação 1}$$

Na qual:

T_{TR} = Taxa de absorbância até o transpasse, em % de absorbância do adsorvato para um determinado λ / massa de adsorvente em g. tempo de ruptura em min;

T_{adv} = Taxa de absorbância do adsorvato até o transpasse, em % de absorbância para um determinado λ ;

Abs_r = Absorbância do adsorvato no ponto de ruptura, em A;

Abs_0 = Absorbância inicial do adsorvato, em A;

T_{tr} = tempo de ruptura, em min;

M_{ads} = massa do adsorvente, em g.

5 OCORRÊNCIA DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO EFLUENTE TRATADO DA ETE AVALIADA E SEUS RESPECTIVOS NÍVEIS DE REMOÇÃO NOS FILTROS DE POLIMENTO PROPOSTOS

5.1 Avaliação dos parâmetros físico-químicos dos efluentes da ETE estudada e dos filtros de polimento propostos

Para facilitar a identificação e interpretação de todos os resultados apresentados nesse capítulo foi montada a Tabela 5.1 com a nomenclatura adotada para cada ponto amostral. A Tabela 5.1 tem o intuito de especificar o afluente da unidade de polimento assim como diferenciar os materiais filtrantes que compõem cada coluna de polimento.

Tabela 5.1 – Identificação dos pontos amostrais com a composição de cada coluna de polimento

Nomenclatura adotada para o ponto amostral	Especificação
Afluente	Efluente tratado da ETE Arrudas
Coluna 1 (C1)	Meio filtrante composto de 100% de Areia
Coluna 2 (C2)	Meio filtrante composto de 90% de Areia e 10% de Vermiculita
Coluna 3 (C3)	Meio filtrante composto de 90% de Areia e 10% de Carvão vegetal não ativado
Coluna 4(C4)	Meio filtrante composto de 90% de Areia e 10% de Carvão vegetal ativado

As principais características físico-químicas do efluente tratado da ETE Arrudas (afluente dos filtros de polimento) e da unidade de polimento proposta estão apresentadas nas Tabelas 5.2 e 5.3, representando as Fases I e II do experimento respectivamente (ver Tabela 4.2). Adicionalmente, observa-se o total de chuvas acumuladas (24 h) em Belo Horizonte incluindo o período de coleta das amostras (Fase I de 5 de novembro a 6 de dezembro de 2016 e Fase II de 11 de dezembro a 30 de dezembro de 2016).

Os dados da Tabela 5.2 e 5.3 mostram que o efluente tratado da ETE Arrudas apresentou características físico-químicas dentro dos padrões típicos esperados para esse tipo de matriz. Os dados físico-químicos resultantes do tratamento desse efluente pela unidade de polimento serão discutidos separadamente em itens subsequências exclusivos. Além disso, observa-se que Belo Horizonte esteve em período com chuvas intermitentes durante a campanha de coleta das amostras para as análises dos microcontaminantes. Esses resultados mostram uma possível diluição do esgoto com as águas das chuvas e ajudam a explicar as características físico-químicas do efluente tratado verificadas durante a amostragem. É importante observar que os dados de chuva foram aferidos para todo o período de operação das fases (45 dias), o que explica maior espaço amostral.

Tabela 5.2 - Características físico-químicas do efluente tratado pela ETE Arrudas, pela unidade de polimento e chuva acumulada no período de amostragem da Fase I

Dados físico-químicos analisados em laboratório						
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana	Mín.	Máx.	Média de remoção
Afluente	11	18,8 ±12,67	14	5,5	36	-
Coluna 1	11	9,8 ±6,03	8	3	18,9	45,6
Coluna 2	11	9,2 ±6,48	6	2,5	19	52,6
Coluna 3	11	9,0 ±5,58	6,5	3	17,25	47,7
Coluna 4	11	8,5 ±7,57	5	2	20,9	60,5
Sólidos Dissolvidos (mg/L)						
Afluente	11	416,54± 117,20	420	246	578	-
Coluna 1	11	207 ± 55,81	192	132	340	48,3
Coluna 2	11	206,6 ± 68,80	200	118	318	49,2
Coluna 3	11	293,6 ± 73,16	300	203	411	27,8
Coluna 4	11	269,2 ± 81,05	254	167	412	34,4
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgO ₂ /L)						
Afluente	11	61,82 ±10,29	62	44	81	-
Coluna 1	11	41,00 ±7,56	40	31	57	33,7
Coluna 2	11	24,18 ±5,76	24	17	38	61,0
Coluna 3	11	25,09 ±3,38	26	20	31	58,8
Coluna 4	11	36,64 ±5,50	36	27	45	40,2
Dados físico-químicos analisados <i>in loco</i>						
pH						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
Afluente	11	7,5 ±0,31	7,6	7	8	
Coluna 1	11	7,4 ±0,29	7,6	7	7,7	
Coluna 2	11	7,4 ±0,32	7,6	7	7,7	
Coluna 3	11	7,5 ±0,33	7,5	7	7,9	
Coluna 4	11	7,4 ±0,36	7,5	7	7,9	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)						
Afluente	11	2,07 ±0,59	2,02	1,44	3,62	
Coluna 1	11	2,32 ±0,87	1,80	1,15	3,98	
Coluna 2	11	1,84 ±0,68	1,52	1,12	2,90	
Coluna 3	11	2,08 ±0,93	1,93	1,07	3,99	
Coluna 4	11	2,29 ±0,56	2,18	1,12	3,19	
Temperatura (°C)						
Afluente	11	24,49 ±1,85	25,00	21,20	27,50	
Coluna 1	11	23,22 ±1,64	23,70	20,10	25,20	
Coluna 2	11	23,31 ±1,59	23,80	20,20	25,20	
Coluna 3	11	23,11 ±1,55	23,60	20,10	24,70	
Coluna 4	11	23,18 ±1,58	23,70	20,10	24,70	
Chuva acumulada (24h) mm*						
Estação aferida	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
Belo Horizonte	45	9,31 ±14,74	2,00	0,00	63,00	

* Dados fornecidos pelo INMET

Tabela 5.3 - Características físico-químicas do efluente tratado pela ETE Arrudas, pela unidade de polimento e chuva acumulada no período de amostragem da Fase II

Dados físico-químicos analisados em laboratório						
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	Média de remoção
Afluente	10	13,10 ± 3,84	12,0	10	23	-
Coluna 1	10	6,10 ± 2,92	6,0	2	11	50,8
Coluna 2	10	5,70 ± 2,26	6,5	1	8	54,9
Coluna 3	10	4,90 ± 2,51	5,0	1	9	61,3
Coluna 4	10	4,30 ± 1,70	4,5	1	7	64,0
Sólidos Dissolvidos (mg/L)						
Afluente	10	457 ± 129,27	440	290	660	-
Coluna 1	10	350 ± 91,17	385	210	460	22,6
Coluna 2	10	336 ± 90,09	335	200	480	26,0
Coluna 3	10	258 ± 94,49	275	120	430	43,6
Coluna 4	10	254 ± 64,33	260	150	380	43,1
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgO ₂ /L)						
Afluente	10	36,30 ± 8,10	33,5	25	51	-
Coluna 1	10	27,50 ± 6,64	24,5	22	42	23,9
Coluna 2	10	28,90 ± 6,51	26,0	22	43	19,8
Coluna 3	10	23,50 ± 7,38	22,0	17	41	35,3
Coluna 4	10	26,10 ± 6,49	23,5	19	40	28,0
Dados físico-químicos analisados <i>in loco</i>						
pH						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
Afluente	10	7,71 ± 0,18	7,65	7,4	8	
Coluna 1	10	7,61 ± 0,25	7,6	7,2	8	
Coluna 2	10	7,64 ± 0,18	7,6	7,3	7,9	
Coluna 3	10	7,62 ± 0,19	7,6	7,3	8	
Coluna 4	10	7,70 ± 0,16	7,65	7,5	8	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)						
Afluente	10	2,27 ± 0,63	2,28	1,32	3,44	
Coluna 1	10	2,45 ± 0,57	2,13	1,68	3,33	
Coluna 2	10	2,64 ± 1,41	2,32	1,41	6,20	
Coluna 3	10	2,09 ± 0,61	1,97	1,48	3,51	
Coluna 4	10	3,02 ± 0,55	3,00	2,31	3,91	
Temperatura (°C)						
Afluente	10	24,88 ± 1,43	25,05	22,40	26,80	
Coluna 1	10	23,76 ± 1,31	23,90	21,30	26,10	
Coluna 2	10	23,47 ± 1,28	23,50	21,30	25,80	
Coluna 3	10	23,10 ± 1,28	22,95	21,30	24,80	
Coluna 4	10	23,11 ± 0,87	23,00	21,90	24,20	
Chuva acumulada (24h) mm*						
Estação aferida	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
Belo Horizonte	45	7,87 ± 14,68	0,50	0,00	63,00	

** Dados fornecidos pelo INMET

5.1.1 Remoção dos sólidos nas unidades de polimento propostas submetidas a diferentes TDH

Para embasar a discussão sobre a remoção dos microcontaminantes nos filtros de polimento propostos neste trabalho foram analisados sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos (SD) dos efluentes tratado da ETE Arrudas e das unidades de polimento. Além disso, a análise de sólidos foi também importante para avaliar quesitos operacionais como colmatação e capacidade de remoção nas unidades de polimento estudadas.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram a quantificação de sólidos suspensos totais e o nível de remoção desses sólidos nas colunas de polimentos para Fase I.

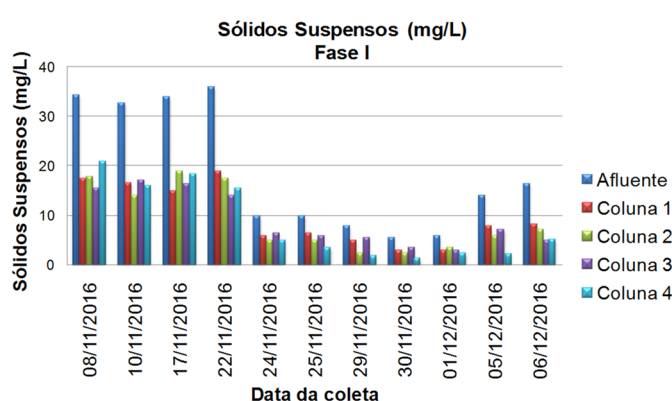


Figura 5.1 - Sólidos Suspensos – Fase I

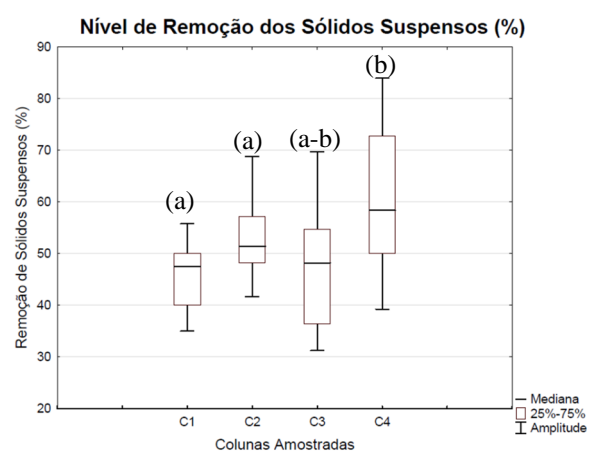


Figura 5.2 - Remoção dos Sólidos Suspensos – Fase I

Observa-se que nos quatro primeiros dias amostrados a quantidade de sólidos suspensos no efluente tratado da ETE Arrudas e nas colunas de polimento mostraram maiores índices que no restante do espaço amostral. Isso ocorreu devido a manutenções dadas nas unidades da ETE à montante do polimento instalado. Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 46% de remoção dos SS, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 53% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 48% e 61% respectivamente. Com relação ao nível de remoção dos sólidos suspensos as unidades propostas se mostraram homogêneas, não havendo discrepância aparente nos valores médios de remoção de sólidos entre elas. Entretanto, a aplicação do teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas, indicando que há diferença em remover os sólidos suspensos nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas para a Fase I. Na Figura 5.2, as letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados a partir do teste estatístico aplicado.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram a quantificação de sólidos suspensos totais e o nível de remoção desses sólidos nas colunas de polimentos para Fase II.

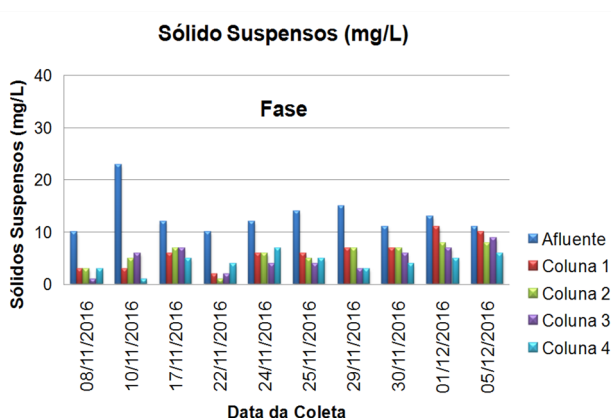


Figura 5.3 - Sólidos Suspensos – Fase II

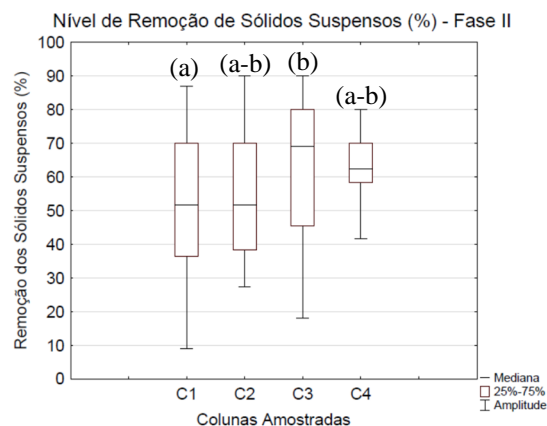


Figura 5.4 - Remoção dos Sólidos Suspensos – Fase II

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 51% de remoção dos SS, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 55% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 61% e 64% respectivamente. Com relação ao nível de remoção dos sólidos suspensos as unidades propostas se mostraram homogêneas, com valores médios variando entre 50% e 65%. A aplicação do teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas, indicando que há diferença em remover os sólidos suspensos nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas para a Fase II. Na Figura 5.4, as letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados a partir do teste estatístico aplicado.

Quando comparadas as colunas em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que não houve diferença estatística significativa entre nenhuma das quatro colunas, mostrando que o fator TDH não foi determinante para indicar uma melhor remoção dos SS nos filtros de polimento proposto nesse trabalho.

Em relação aos fármacos e DE os sólidos suspensos estão relacionados ao fenômeno da absorção já exposto no item 3.3.1.1 desse trabalho. Nessa situação os grupos alifáticos e aromáticos dos poluentes presentes na fase líquida interagem com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes nos sólidos suspensos, podendo ser removidos juntos com esses sólidos (SUÁREZ *et al.*, 2008).

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram a quantificação de sólidos dissolvidos na matriz avaliada e o nível de remoção desses sólidos nas colunas de polimentos para Fase I.

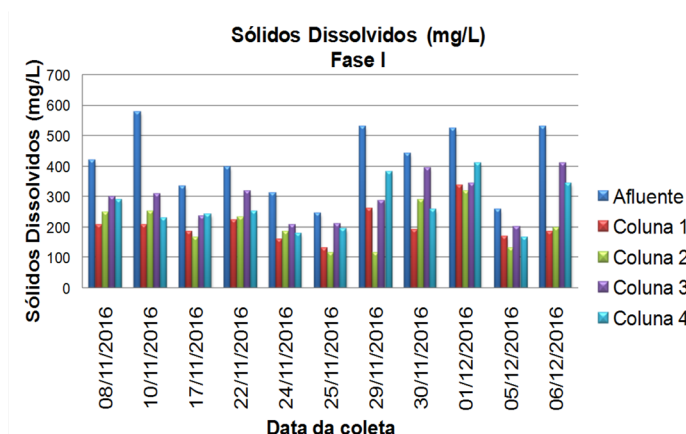


Figura 5.5 - Sólidos Dissolvidos – Fase I

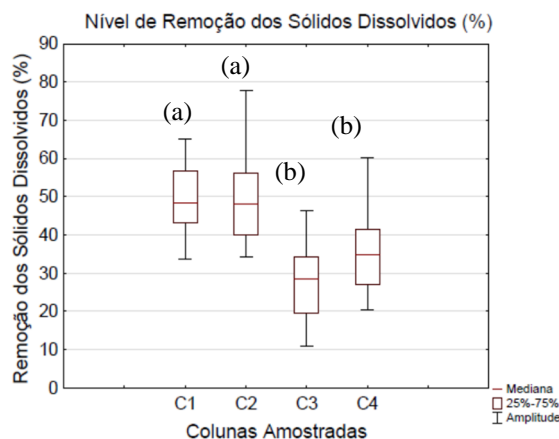


Figura 5.6 - Remoção dos Sólidos Dissolvidos – Fase I

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 48% de remoção dos SD, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 49% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 28% e 34% respectivamente. É importante observar que com o passar do tempo de operação as colunas foram perdendo a capacidade de remoção dos sólidos dissolvidos, esse fato pode ser observado na Figura 5.5, com a diferença de concentração dos SD no afluente em relação aos efluentes das colunas ao longo do tempo de amostragem.

Com relação ao nível de remoção dos sólidos dissolvidos as unidades propostas não se mostraram homogêneas, havendo discrepância nos valores médios de remoção de sólidos entre a coluna três e as demais. Contudo, a aplicação do teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas 1- 3 e 4 e 2 – 3 e 4, indicando que há diferença em remover os SD nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas para a Fase I.

É importante salientar que o teste não mostrou diferença estatística entre as colunas 1 e 2 e entre as colunas 3 e 4, ou seja, estatisticamente a remoção dos SD se mostrou semelhante para os meios filtrantes de areia e areia e vermiculita e o mesmo acontecendo para os meios de areia e carvão vegetal não ativado e carvão vegetal ativado. Para melhorar a visualização dessas conclusões, na Figura 5.6, fora colocadas letras para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados a partir do teste estatístico aplicado.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a quantificação de sólidos dissolvidos e o nível de remoção desses sólidos nas colunas de polimentos para Fase II.

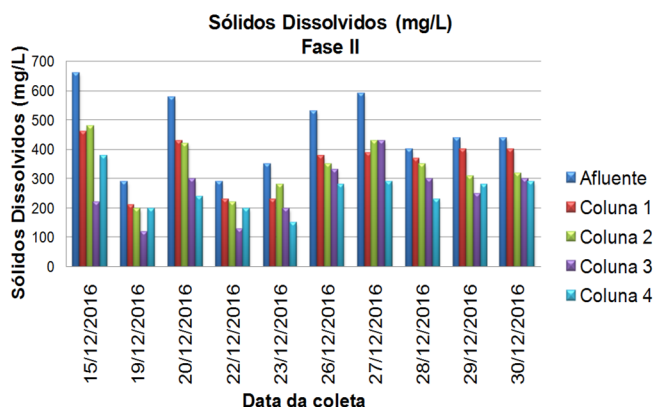


Figura 5.7 - Sólidos Dissolvidos – Fase II

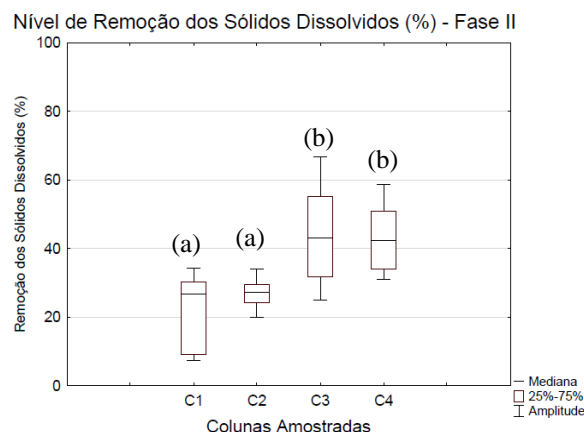


Figura 5.8 - Remoção dos Sólidos Dissolvidos – Fase II

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 23% de remoção dos SS, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 20% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 44% e 43% respectivamente. Para verificar a diferença entre as colunas para remoção dos sólidos dissolvidos foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas 1- 3 e 4 e 2 – 3 e 4, indicando que há diferença em remover os sólidos dissolvidos nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas para a Fase II. Assim como aconteceu para Fase I o teste não mostrou diferença estatística entre as colunas 1 e 2 e entre as colunas 3 e 4. Foram colocadas letras na Figura 5.8 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Quando comparadas as colunas em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que as colunas 1 e 2 apresentam diferença estatística significativa, indicando que o TDH afeta a remoção de sólidos dissolvidos para areia e a mistura areia e vermiculita. Já para as colunas 3 e 4 não houve diferença estatística significativa, mostrando que para mistura de areia com carvão vegetal não ativado e areia com carvão vegetal ativado o TDH não foi fator determinante na remoção dos SD.

No que tange a degradação de fármacos e DE os sólidos dissolvidos estão relacionados ao fenômeno da adsorção já exposto no item 3.3.1.2 desse trabalho.(PAREDES *et al.*, 2016; BRANDT *et al.*, 2013).

5.1.2 Remoção da demanda química de oxigênio (DQO) nas unidades de polimento propostas, submetidas a diferentes TDH

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e substâncias orgânicas, que se oxidam sob determinadas condições. No caso de efluentes domésticos esse tipo de análise é de extrema importância para estimar o potencial poluidor da matriz avaliada. Especificamente para essa pesquisa a análise da DQO também foi interessante, pois muitos fármacos e DE possuem grupos funcionais, que podem interagir com grupos específicos da matéria orgânica sendo adsorvidos pelos mesmos e ficando biodisponíveis para biodegradação (BRANDT *et al.*, 2013) Além disso, com a análise da DQO foi possível avaliar quesitos operacionais como colmatção e capacidade de tratamento dos filtros de polimento em relação à matéria orgânica.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram a quantificação da DQO e o nível de remoção nas colunas de polimentos para Fase I.

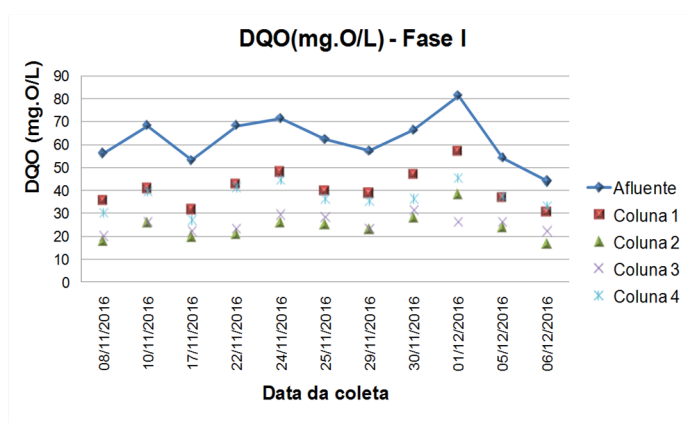


Figura 5.9 - DQO – Fase I

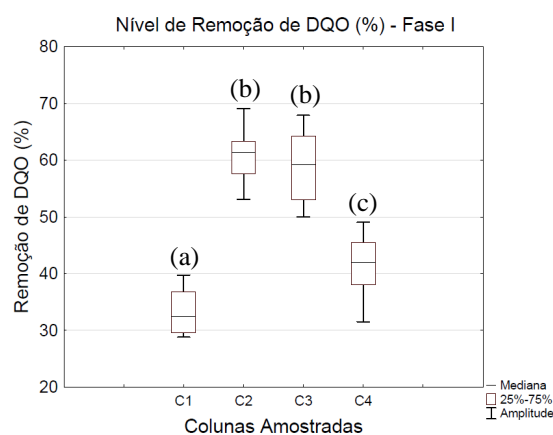


Figura 5.10 - Remoção da DQO – Fase I

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 34% de DQO, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 61% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 59% e 40% respectivamente. Apreende-se na Figura 5.9 que durante o período de operação as colunas foram perdendo a capacidade de remoção da DQO, isso ocorre devido à diminuição da capacidade adsorptiva e de filtração das unidades. Para verificar a diferença entre as colunas para remoção da DQO foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, excetuando as colunas 2 e 3, indicando que só não há diferença em remover DQO nas condições operadas para os meios com mistura de areia e vermiculita e areia e carvão vegetal não ativado. Foram colocadas letras na Figura 5.10 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram a quantificação da DQO e o nível de remoção nas colunas de polimentos para Fase II.

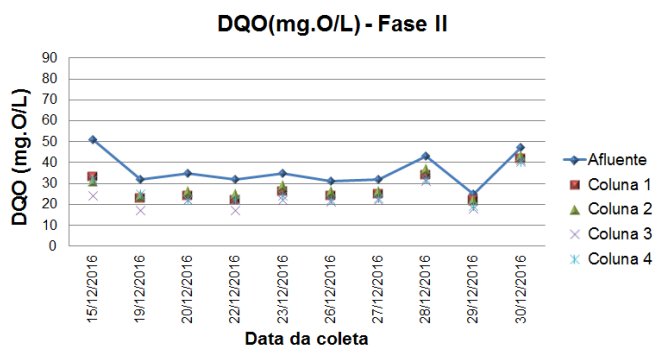


Figura 5.11 - DQO – Fase II

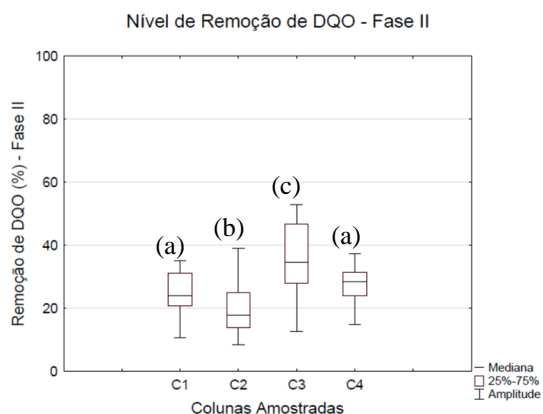


Figura 5.12 - Remoção da DQO – Fase II

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 24% de remoção da DQO, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 20% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 35% e 28% respectivamente. Observa-se pela Figura 5.11 que o nível de remoção da DQO para as colunas de polimento na Fase II foi reduzido. O aumento da carga de matéria orgânica e a diminuição do TDH podem ter sido determinantes para a diminuição do nível de remoção da DQO no sistema de polimento.

Para verificar a diferença entre as colunas para remoção dos sólidos dissolvidos foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, excetuando as colunas 1 e 4, indicando que só não há diferença em remover DQO nas condições operadas para os meios com areia e mistura de areia com carvão vegetal ativado. Foram colocadas letras na Figura 5.12 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Quando comparadas as colunas de polimento em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que as colunas 1 e 2, assim como no resultado apresentado para os sólidos dissolvidos, apresentam diferença estatística significativa, indicando que o TDH afeta a remoção de DQO para areia e a mistura areia e vermiculita. Já para as colunas 3 e 4 não houve diferença estatística significativa, mostrando que para mistura de areia com carvão vegetal não ativado e areia com carvão vegetal ativado o TDH não foi fator determinante na remoção do parâmetro DQO.

5.1.3 Verificação dos parâmetros de oxigênio dissolvido, pH e temperatura para determinar as condições de operação das unidades de polimento propostas, submetidas a diferentes TDH

A análise de parâmetros físico-químicos como oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura é de grande importância para verificar as condições em que as colunas de polimento estão operando além de estarem diretamente relacionadas à taxa de degradação dos fármacos e desreguladores endócrinos no efluentes domésticos (ver capítulo 3.4).

A maior parte das experiências de biodegradação descritas na literatura foram realizadas principalmente em condições em que havia valores consideráveis de OD na matriz avaliada (condições aeróbicas). Sabe-se que alguns microrganismos oxidantes tais como os nitrificantes, possuem crescimento favorecido em ambientes nessas condições. Esses organismos têm o potencial de degradar alguns fármacos e desreguladores endócrinos. Sendo assim quando a condição do efluente é favorável para o crescimento desse tipo de microorganismo há uma maior probabilidade de degradação de microcontaminantes nessa matriz ambiental (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017).

O pH do efluente pode influenciar tanto na solubilidade dos microcontaminantes presentes na amostra como na atividade microbiana que ocorre na matriz. Especificamente, alterações no pH podem inativar algumas enzimas microbianas que são essenciais para a biodegradação de moléculas complexas desnaturando proteínas dentro das células microbiana e consequentemente limitando a atividade desses microrganismos, prejudicando assim a degradação dos microcontaminantes presentes em determinada amostra (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017).

As variações de temperatura em uma determinada matriz ambiental podem afetar a atividade microbiana, desnaturando ou ativando enzimas envolvidas nos processos de degradação de alguns microcontaminantes. Além disso a temperatura tem influencia direta na solubilidade de moléculas complexas e em outras propriedades físico-químicas que envolvem os microcontaminantes. Além disso, o aumento da temperatura do efluente pode diminuir a concentração de OD inibindo e estimulando o desenvolvimento de microrganismos específicos que podem estar envolvidos no processo de degradação de certos microcontaminantes (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017). Contudo, existem estudos que mostram que a remoção de microcontaminantes independe da variação da temperatura (SUÁREZ *et al.*, 2010).

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram a quantificação de oxigênio dissolvido no efluente e nas quatro colunas de polimento para as Fases I e II desse trabalho.

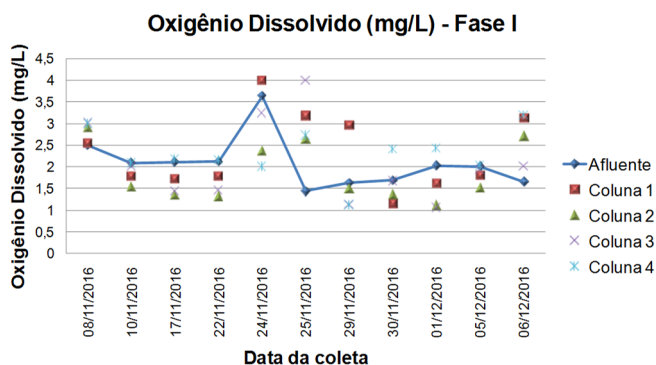


Figura 5.13 – Nível de OD para Fase I

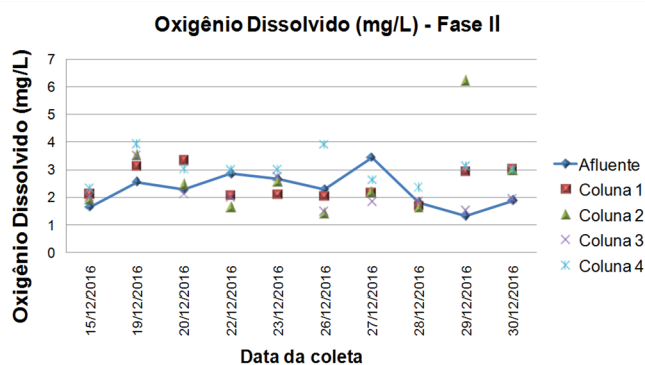


Figura 5.14 - Nível de OD para Fase II

Observa-se que tanto na Fase I quanto na Fase II existem pontos em que o oxigênio dissolvido das colunas foi maior que o do afluente. De acordo com Piveli (2005), o acréscimo de OD em efluentes domésticos pode ser justificado pela presença de algas ou microalgas fotossintetizantes no sistema. Observa-se na Figura 4.6 (capítulo 4) que há presença de algas nas paredes das colunas de polimento assim como nas paredes das tubulações do experimento, podendo ser uma justificativa para o acréscimo do OD no polimento. Outro fator que pode ser observado foi a diminuição da temperatura do afluente em relação às colunas, o que também pode provocar o aumento do OD no efluente das colunas, devido a maior dissolução dos gases no meio (FIORUCCI *et al.*, 2005).

Para se testar a hipótese de alteração do OD entre o afluente e o efluente das unidades de polimento, foi utilizado o teste estatístico não paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha=5$) para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos dados de concentração de OD nos afluentes e efluentes das colunas de polimento, dois a dois. Para a Fase I não foi observada nenhuma diferença estatística considerável entre o afluente e o efluente das colunas, não podendo assim ser imputada a variação da degradabilidade dos microcontaminantes entre as colunas pela variação do OD para essa etapa do experimento.

Para a Fase II percebeu-se uma variação significativa entre o OD dissolvido do afluente e do efluente da coluna 4, sendo esse um possível fator para alteração da remoção dos fármacos e DE nessa coluna. Para os demais filtros de polimento a diferença estatística não foi considerável para essa fase.

Quando comparadas as colunas de polimento em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que não houve diferença estatística significativa com relação ao nível do OD nas colunas entre as fases de operação. Dessa forma descarta-se a influência do TDH na variação de OD para as unidades de polimento testadas.

Com relação ao pH as Figuras 5.15 e 5.16 mostram a quantificação para esse parâmetro no efluente e nas quatro colunas de polimento para as Fases I e II desse trabalho.

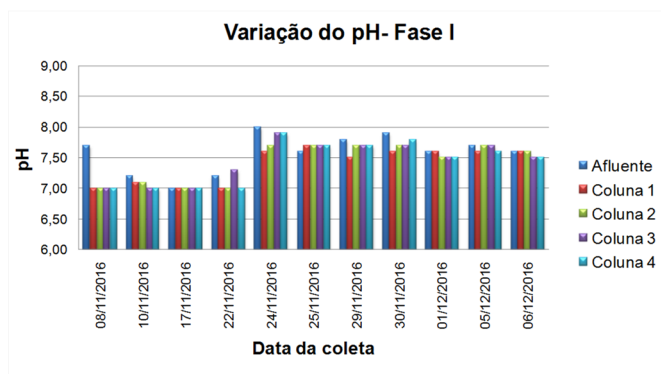


Figura 5.15 - pH para Fase I

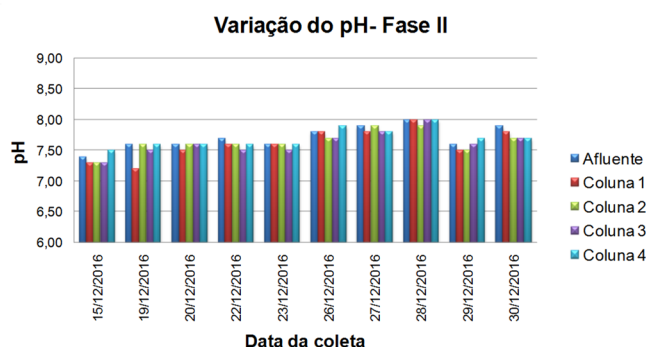


Figura 5.16 – pH para Fase II

Observa-se nas Figuras 5.15 e 5.16 que não ocorreram variações consideráveis no pH em relação ao afluente e as colunas. O mesmo acontece se compararmos esse parâmetro entre as colunas em uma mesma fase e em fases diferentes. Os testes estatísticos de *U* de *Mann-Whitney* e *Kruskal-Wallis* confirmam que não há diferença estatística considerável entre o efluente e afluente das colunas nem uma influência do TDH na variação do pH nas fases de operação da unidade. Dessa forma é possível refutar a influência da variação do pH em caso de diferença entre o nível de remoção de fármacos e DE das colunas de polimento propostas nesse trabalho.

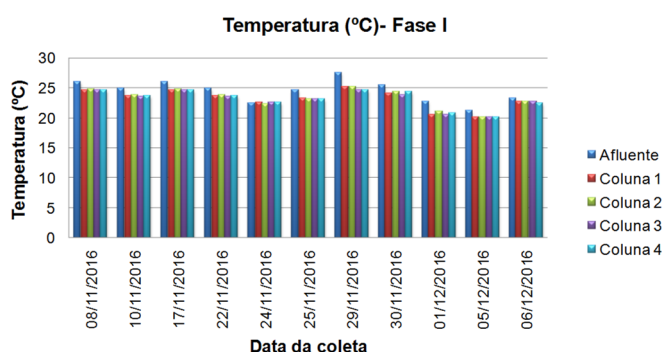


Figura 5.17 - Temperatura para Fase I

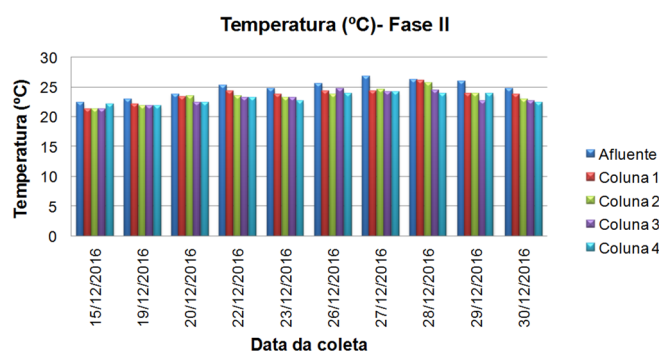


Figura 5.18 – Temperatura para Fase II

Assim como ocorrido com o pH a temperatura não apresentou diferenças estatísticas consideráveis quando aplicados os testes de *U* de *Mann-Whitney* e *Kruskal-Wallis*, refutando também a influência da variação da temperatura em caso de diferença entre o nível de remoção de fármacos e DE para as colunas de polimento propostas nesse trabalho.

5.2 Ocorrência dos fármacos e desreguladores endócrinos no efluente tratado da estação de tratamento de esgoto Arrudas em Minas Gerais

Para os microcontaminantes investigados nesta pesquisa, a Tabela 5.4 apresenta a sua ocorrência no efluente tratado em termos de concentração em ng/L. Observa-se que a substância nonilfenol foi encontrada na maioria das amostras, contudo em concentração menor do que o limite de detecção do método de 5,78 ng/L sendo impossível estimá-la.

Tabela 5.4 – Concentrações (ng/L) médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados no efluente tratado da ETE Arrudas

Composto	N	Frequência de detecção (%)	Média ± DP	Mediana	Mín.	Máx.
Ibuprofeno	20	90	6,09 ± 2,07	5,40	<LQM	12,06
Paracetamol	20	55	5,05 ± 5,47	3,49	<LQM	27,98
4-Octilfenol	20	10	<LQM	<LQM	<LQM	9,09
4-Nonilfenol	20	0	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Naproxeno	20	25	<LQM	<LQM	<LQM	33,89
Genfibrozila	20	80	9,75 ± 2,35	10,17	<LQM	13,33
Bisfenol A	20	75	11,91 ± 4,56	10,79	<LQM	23,54
Diclofenaco	20	85	16,43 ± 4,20	16,12	<LQM	28,96
Estrona	20	30	<LQM	<LDM	<LDM	25,97
17β-estradiol	20	25	<LQM	<LDM	<LDM	18,34
17α-etinilestradiol	20	35	<LQM	<LDM	<LDM	68,45

LDM= limite de detecção do método; LQM = limite de quantificação do método

A não detecção do Nonilfenol no efluente da ETE Arrudas pode ter ocorrido devido às características do efluente tratado assim como à tecnologia empregada na estação avaliada (lodos ativados). Segundo Yin *et al.* (2002), Soares *et al.*, (2006), e Teurneau (2004) em condições aeróbias (semelhantes às encontradas nas ETE Arrudas), o nonilfenol é completamente mineralizado a gás carbônico e água, ocorrendo, inclusive, o rompimento do anel benzênico componente da substância, degradando-o e tornando impossível quantificá-lo no efluente tratado dessa estação.

As Tabelas 3.4 e 3.5 inseridas no capítulo 3 desse trabalho mostram intervalos de concentração dos microcontaminantes reportados na literatura internacional e nacional respectivamente. Observa-se que as concentrações dos microcontaminantes encontrados nessa pesquisa se enquadram no *range* que está reportado tanto nas pesquisas nacionais quanto internacionais. Contudo, em alguns

casos há divergência de valores quando analisada a literatura e o encontrado nessa pesquisa. Isso ocorre devido a inúmeros fatores como, por exemplo, as condições de amostragem, as condições operacionais e tecnologias das estações amostradas e os níveis de consumo de alguns microcontaminantes por determinadas populações.

Corroborando com o explicitado na pesquisa de Stumpf *et al.*, (1999). Esses pesquisadores observaram concentração de ibuprofeno semelhante a encontrada nessa pesquisa (máx 12,06 ng/L) para o efluente de uma estação de tratamento de esgoto que utiliza como tecnologia de tratamento lodos ativados, no Rio de Janeiro. Para a mesma pesquisa os autores também investigaram os compostos genfibrozila, diclofenaco e naproxeno. Para todas essas substâncias as concentrações encontradas pelos pesquisadores estiveram maiores que as encontradas nessa pesquisa. Uma justificativa para esse fato pode ser o diferente consumo desses fármacos pela população e também o fator de diluição da matriz nos dias de coleta devido às chuvas que acometeram o local onde está instalada a ETE alvo deste trabalho.

Para estudo desenvolvido em estações de tratamento na Coreia, Behera *et al.*, (2011b) investigaram 20 microcontaminantes em efluentes tratados de ETEs do país. Os resultados mostraram concentrações semelhantes às encontradas nesta pesquisa para o diclofenaco, genfibrozila e estrona, com médias de 20ng/L, 17ng/L para o diclofenaco e genfibrozila e picos de 25ng/L de estrona. Contudo, para o ibuprofeno e o naproxeno as concentrações encontradas nos efluentes das ETEs da Coreia foram bem mais elevadas se comparadas às concentrações verificadas nessa pesquisa (40 ng/L e 111ng/L, respectivamente).

Para os hormônios E1, E2 e EE2, Nie *et al.*, (2012) encontraram valores médios de 0,3 ng/L, abaixo de 0,8 ng/L e abaixo de 4,0 ng/L respectivamente em efluentes domésticos provenientes de estações de tratamento com tanques aerados na China. Esses valores foram semelhantes aos estimados nessa pesquisa. A baixa concentração desses hormônios no efluente tratado das ETEs pode ter ocorrido devido à degradação parcial desses estrogênios ao longo do tratamento, levando à produção de subprodutos (CAJTHAML *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2010). Para o composto bisfenol A os valores médios reportados por Nie *et al.*, (2012) foram de 3,7 ng/L, inferiores aos encontrados nesse trabalho de 11,91 ng/L. No norte da Grécia pesquisadores reportaram para essa mesma substância, em efluente de ETE com tecnologia de lodos ativados convencional, valores de 22 ng/L, se assemelhando em ordem de grandeza ao encontrado por essa pesquisa (POTHITOU; VOUTSA, 2008).

Para o composto paracetamol Ghiselli (2006), encontrou concentrações em efluentes domésticos tratados por lodo ativado no Brasil na ordem de 5,89 µg/L, o que é muito maior do que a encontrada para essa pesquisa de 5,05 ng/L. O principal fator para tal discrepância pode ser a diluição do efluente tratado pela ETE Arrudas durante as campanhas de coleta. Quando analisada a literatura internacional o mesmo ocorre. Kasprzyk-Hordern; *et al.*, (2009) encontraram concentrações entre 80 e 1575 ng/L de paracetamol em ETE com tecnologia semelhante à amostrada nessa pesquisa. Esses resultados corroboram com a teoria que o fator de diluição da matriz amostrada influenciou na detecção do paracetamol para essa pesquisa.

Para o composto octilfenol observa-se uma baixa frequência de detecção e concentrações médias abaixo dos níveis de quantificação do método utilizado para verificação desse composto na matriz analisada. Os baixos valores, de concentração, encontrados para o octilfenol apresentados neste estudo podem estar relacionados com o valor de logK_{ow} desse composto. O octilfenol possui logK_{ow} igual a 4,22, por tanto maior que 4 e sendo assim é considerado altamente hidrofóbico, ou seja, possui um grande potencial para ser encontrados sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto (ROGERS, 1996; TER LAAK *et al.*, 2005). Essa explicação também se enquadra para elucidar a não detecção do nonilfenol nas amostras de esgoto tratado da ETE Arrudas. Situação semelhante à explicitada por essa pesquisa ocorreu em trabalho publicado por Silva, 2015. O autor investigou efluente de estação de tratamento de esgoto em Natal/RN e não encontrou recorrência do octilfenol. Apesar de o presente trabalho ter detectado a presença desse microcontaminante no efluente tratado da ETE Arrudas, observa-se que a frequência de 10% em 20 amostras e quantificação da média abaixo do limite de detecção do método não permite que sejam tecidos comentários confiáveis a respeito da presença dessa substância na ETE Arrudas.

5.3 Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos nos filtros de polimento

As Tabelas 10.2 e 10.3 apresentadas no item Apêndice ao final desta dissertação evidenciam as estatísticas descritivas das concentrações dos microcontaminantes investigados nos efluentes das quatro colunas de polimento operadas em diferentes fases e distintos TDH. Para facilitar a compreensão dos dados, os resultados dos fármacos e DE no afluente e efluente do sistema de polimento serão apresentados separados pelas classes pertencentes. Para o cálculo das eficiências de remoção dos microcontaminantes nos sistemas estudados, foram eliminados os valores nos quais as entradas e saídas estiveram simultaneamente abaixo do limite de detecção do método. Os valores detectados entre o LDM e o LQM foram mantidos para calcular o nível de remoção dos

fármacos e DE nas colunas de polimento. Nos casos em que apenas um ponto (entrada ou saída) esteve abaixo do limite de quantificação ou detecção, a eficiência de remoção foi calculada considerando valores médios entre os limites de quantificação e detecção. A prática de substituição dos dados censurados por valores médios entre zero e os limites de detecção e quantificação é simples e pode ser adequada, em termos práticos (OLIVEIRA & GOMES, 2011).

5.3.1 Remoção dos Estrogênios E1, E2 e EE2 nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH

Os estrogênios alvo deste trabalho possuem a conformação estrutural semelhante entre si. Basicamente são constituídos de um anel fenólico, dois ciclohexanos e um anel ciclopentano. Por apresentarem $\log K_{ow} > 3,0$ esses estrogênios possuem a característica de serem lipofílicos e possuem a tendência moderada de absorção nas matrizes sólidas; além disso, possuem $\log K_d > 2,7$ para o lodos secundários de ETEs que utilizam da tecnologia de lodos ativados (TERNES et al., 1999), assim demonstram alta tendência do contaminante para a adsorção nessa matriz específica. Também possuem o $K_{bio} > 10$ o que caracteriza esses compostos com grande potencial para remoção por biodegradação em determinadas unidades.

A Figura 5.19 mostra as concentrações de estrona, em ng/L, encontradas para o afluente e efluente do sistema de polimento instalado ao final da ETE Arrudas para a Fase I de operação das colunas. A Figura 5.20 mostra o nível de remoção desse DE para os eventos em que houve detecção no afluente do sistema.

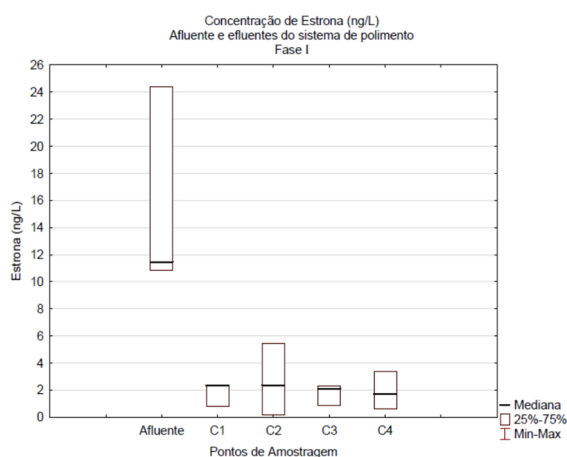


Figura 5.19 – Concentração de E1 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

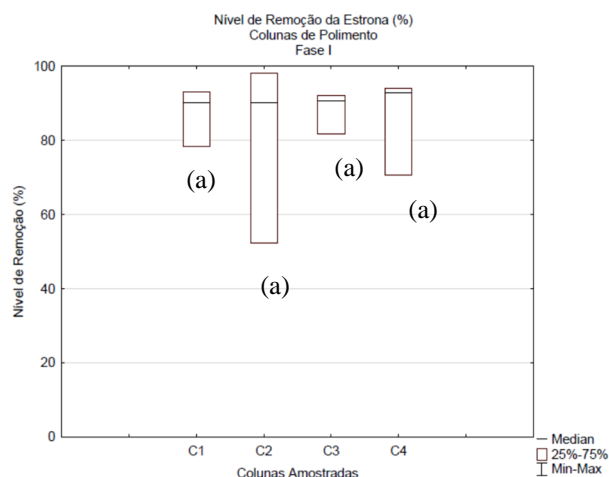


Figura 5.20 – Nível de remoção do E1 no sistema de polimento – Fase I

Para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 87% de remoção da Estrona do afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 80% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 88% e 86% respectivamente.

Para verificar a diferença entre as colunas para remoção da estrona foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste não apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, indicando que os meios filtrantes testados tiveram o mesmo desempenho em termos estatísticos de remoção para as 4 colunas. Foram colocadas letras na Figura 5.20 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

A Figura 5.21 mostra as concentrações de estrona, em ng/L, encontradas para o afluente e efluente do sistema de polimento instalado ao final da ETE Arrudas para a Fase II de operação das colunas.

A Figura 5.22 mostra o nível de remoção desse DE nas colunas de polimento.

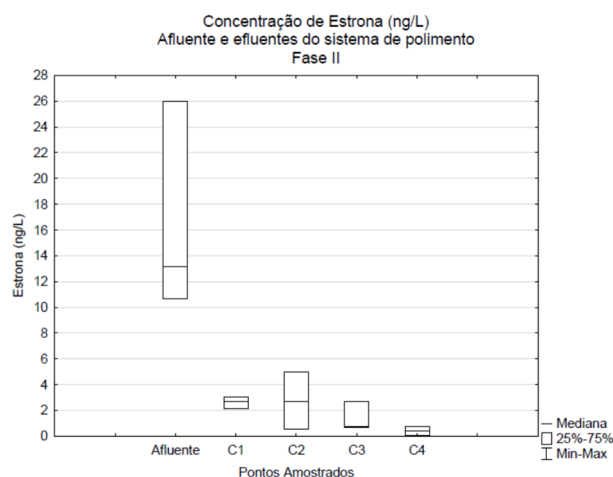


Figura 5.21 – Concentração de E1 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

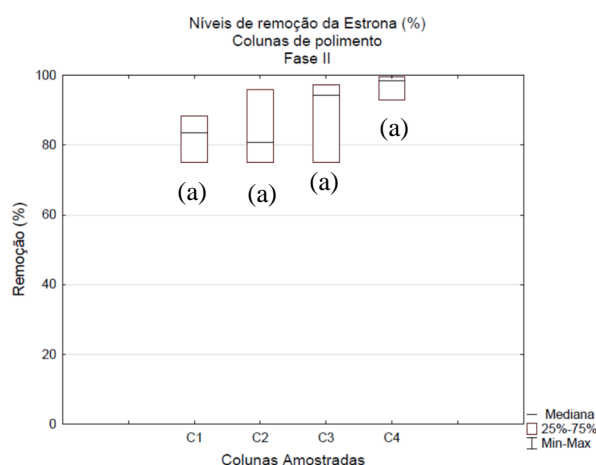


Figura 5.22 – Nível de remoção do E1 no sistema de polimento – Fase II

Para a Fase II a coluna 1 apresentou uma média de remoção de 82% de remoção da Estrona do afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 84% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 89% e 96% respectivamente. É importante observar que os valores de concentração apresentados nas Figuras 5.19 e 5.21 para as colunas estão abaixo do limite de quantificação do método, sendo estes valores estimados a partir das áreas cromatográficas dos métodos aplicados para quantificar o E1 nas amostras das colunas.

Para verificar a diferença entre as colunas para remoção da estrona foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste não apontou diferenças

estatísticas significativas entre todas as colunas, indicando que os meios filtrantes testados tiveram o mesmo desempenho em termos estatísticos de remoção para as 4 colunas. Foram colocadas letras na Figura 5.22 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Quando comparadas as colunas de polimento em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que não houve diferença estatística significativa com relação ao nível de remoção da estrona nas colunas entre as fases de operação. Dessa forma descarta-se a influência do TDH na variação de nível de remoção desse estrogênio para as unidades de polimento testadas.

Para se testar a hipótese de alteração da concentração do E1 entre o afluente e o efluente das unidades de polimento, foi utilizado o teste estatístico não paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos dados de concentração do E1 nos afluentes e efluentes das colunas de polimento, dois a dois. Tanto para a Fase I quanto para a Fase II foi observada diferença estatística considerável entre o afluente e o efluente das colunas, podendo assim ser imputada a variação da degradabilidade do E1 aos meios filtrantes utilizados nas colunas de polimento.

O alto nível de remoção da Estrona nas colunas de polimento, tanto para Fase I quanto para Fase II provavelmente pode ser explicado pela biodegradação desse composto nas colunas. A estrona possui $\log K_d$ igual a 2,9 indicando alta tendência do contaminante a estar adsorvido nos sólidos provenientes do tratamento. Aliado a isso, esse composto possui $\log K_{bio}$ maior que 100, o que indica que essa substância possui grande potencial para remoção por biodegradação. Ao se adsorver nos sólidos o E1 se torna biodisponível para degradação biológica nas colunas de polimento. De acordo com Joss et al., (2006) compostos com $K_{bio} > 10$ possuem remoção biológica acima de 90 %, o que se confirma ao analisarmos o comportamento da Estrona no sistema de polimento proposto.

Para o Estradiol, as Figuras 5.23 e 5.24 mostram as concentrações desse composto, em ng/L, encontradas para o afluente e efluente do sistema de polimento instalado ao final da ETE Arrudas para a Fase I de operação das colunas e o nível de remoção desse DE para os eventos em que houve detecção no afluente do sistema respectivamente. É importante observar que os valores de concentração apresentados na Figura 5.23 para as colunas estão abaixo do limite de quantificação do método, sendo estes valores estimados a partir das áreas cromatográficas dos métodos aplicados para quantificar o E2 nas amostras das colunas.

Para a Fase I, a coluna 1, apresentou uma média de remoção de 99% de remoção do Estradiol presente no afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 99% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 97% e 95% respectivamente

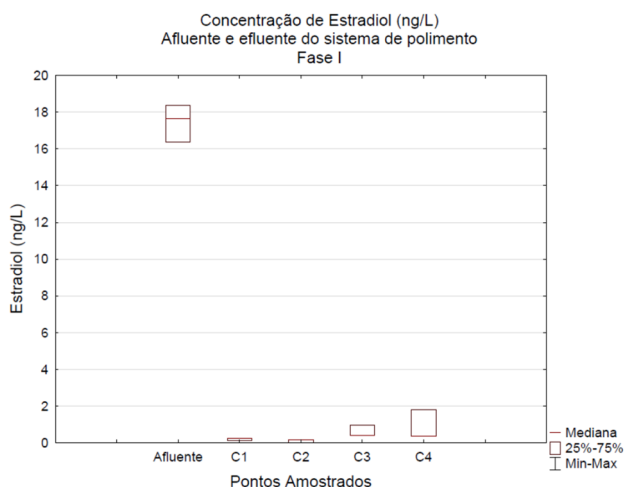


Figura 5.23 – Concentração de E2 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

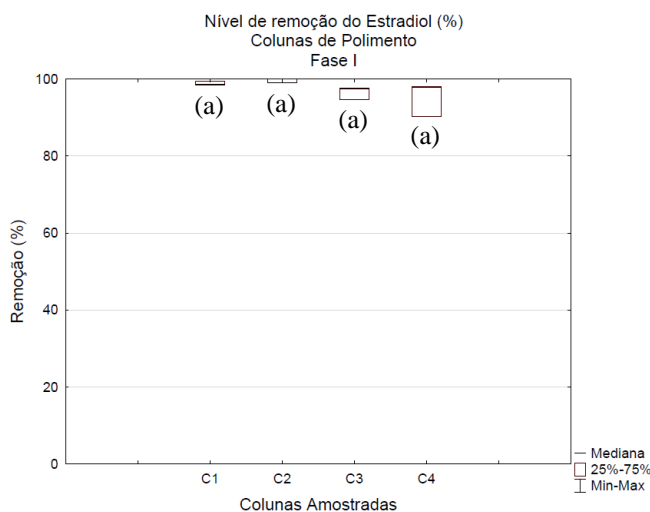


Figura 5.24 – Nível de remoção do E2 no sistema de polimento – Fase I

Para verificar a diferença entre as colunas para remoção do estradiol foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste não apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, indicando que os meios filtrantes testados tiveram o mesmo desempenho em termos estatísticos de remoção para as 4 colunas. Foram colocadas letras na Figura 5.24 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Para a Fase II, não foram detectadas concentrações de E2 em nenhuma amostra das colunas. Para o efluente, foi detectada concentração média estimada, a partir da área cromatográfica, de 3,92 ng/L (uma vez que a concentração média ficou abaixo do LDM). Dessa forma considerou-se que para as quatro colunas o índice de remoção foi de 100%. Neste caso não foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* para comparação entre as colunas.

Quando comparadas as colunas de polimento em termos de TDH entre as fases de operação, pode-se verificar através do teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% que não houve diferença estatística significativa com relação ao nível de remoção do E2 nas colunas entre as fases de operação. Dessa forma descarta-se a influência do TDH na variação de nível de remoção desse estrogênio para as unidades de polimento testadas.

Para se testar a hipótese de alteração da concentração do E2 entre o afluente e o efluente das unidades de polimento, foi utilizado o teste estatístico não paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos dados de concentração do estradiol nos afluentes e efluentes das colunas de polimento, dois a dois. Tanto para a Fase I quanto para a Fase II foi observada diferença estatística considerável entre o afluente e o efluente das colunas, podendo assim ser imputada a variação da degradabilidade do E2 aos meios filtrantes utilizados nas colunas de polimento.

Assim como a Estrona, o Estradiol possui características de substância com elevada biodegradabilidade, o que explica o alto nível de remoção desse composto nas colunas de polimento testadas. Os materiais adsorventes fazem com que o E2 se mantenha por mais tempo no biofiltro, sendo aumentada assim a chance para sua degradação (NAKADA *et al.*, 2006).

Para o Etinilestradiol foram contruídos os mesmos gráficos apresentados para os demais estrogênios. As Figuras 5.25 e 5.26 correspondem à Fase I de operação das colunas.

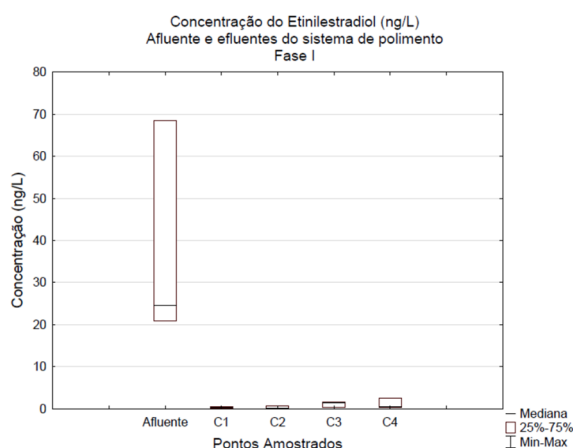


Figura 5.25 - Concentração de EE2 para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

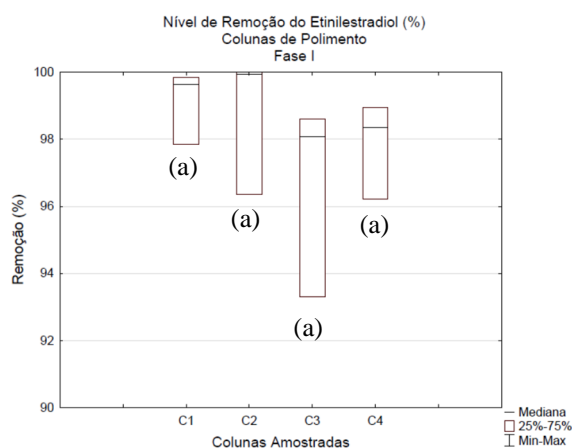


Figura 5.26 - Nível de remoção do EE2 no sistema de polimento – Fase I

Para a Fase I a coluna 1 apresentou uma média de remoção de 99% de remoção do Estradiol presente no afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 98% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 97% e 98% respectivamente. É importante observar que os valores de concentração apresentados na Figura 5.25 para as colunas estão abaixo do limite de quantificação do método, sendo estes valores estimados a partir das áreas cromatográficas dos métodos aplicados para quantificar o EE2 nas amostras das colunas.

O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Reforçando o fato de não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia misturada com materiais adsorventes para a degradação dos estrogênios avaliados. Foram colocadas letras na Figura 5.26 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Assim como para o E2, não foram detectadas concentrações de EE2 em nenhuma amostra do efluente das colunas para a Fase II. Para o efluente foi detectada concentração média estimada a partir da área cromatográfica (uma vez que a concentração média ficou abaixo do LQM) de 9,77 ng/L. Dessa forma considerou-se que para as quatro colunas o índice de remoção foi de 100% nessa fase de operação. Neste caso não foi aplicado o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* para comparação entre as colunas.

O teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% não apontou diferença estatística significativa com relação ao nível de remoção do EE2 nas colunas entre as fases de operação. O resultado do teste corrobora com a tendência observada para o semelhante nível de remoção do EE2 nas colunas de polimento entre as fases de operação.

Assim como para o E1 e para o EE2, o teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as fases I e II que a remoção do EE2 está imputada à utilização dos meios filtrantes testados nas colunas de polimento.

Observa-se um comportamento muito semelhante entre os três estrogênios apresentados ao serem submetidos a uma unidade de polimento que conjuga sorção e biodegradação para promover o tratamento de microcontaminantes. Isso ocorre, pois, a conformação molecular e propriedades químicas deles são similares. Segundo Tadkaew *et al.*, (2011) a composição de uma determinada substância está relacionada às taxas de degradação dessa em um dado sistema, é o que ocorre no caso dos estrogênios avaliados nesse trabalho. Os três possuem estruturação semelhante que os conferem com característica de possuir elevada degradação na unidade de polimento proposta.

Conclui-se, a partir dos resultados apresentados que as colunas foram eficientes para a remoção dos três estrogênios avaliados, independentemente do TDH aplicado na operação do sistema e do meio filtrante utilizado para o tratamento. Observou-se estruturação química semelhante entre os compostos avaliados, o que justifica a equidade de comportamento desses no sistema de polimento proposto para esse trabalho. Além disso, as três substâncias apresentam $\log K_{ow} > 3,0$ o que lhes

conferem a característica de serem lipofílicas e possuem tendência moderada de estarem absorvidas nas matrizes sólidas. Outro fator importante é o $\log K_d > 2,7$ para os três compostos. Esse fator demonstra alta tendência do contaminante para a adsorção no lodo da ETE. Com essas características o contaminante se torna biodisponível para degradação biológica, que ocorre devido a uma terceira particularidade dos estrogênios de possuírem o $K_{bio} > 10$ o que caracteriza um grande potencial para remoção por biodegradação em determinadas unidades.

Paredes *et al.*, (2016) chegaram à conclusão e resultados semelhantes a esses apresentados nesse trabalho no que tange o comportamento dos estrogênios em filtros de areia. Os autores relacionaram o nível de remoção desses contaminantes em filtros de areia à biodegradação e chegaram à conclusão de que apenas a sorção em areia não é o suficiente para promover a remoção dos estrogênios das matrizes que possuem essas substâncias.

5.3.2 Remoção dos Xenostrogênios Bisfenol A e 4-Octilfenol nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH

Os xenostrogênios, alvo deste trabalho, possuem conformações estruturais químicas diferentes entre si. O bisfenol é um plastificante e utilizado em resinas enquanto o octilfenol é um surfactante não iônico utilizado como detergente e dispersante. Os bisfenóis são compostos persistentes à biodegradação. Com base nos valores de $\log K_{ow}$ (3,32) pode-se esperar que houvesse adsorção desse microcontaminante por materiais particulados adsorventes. Contudo, o K_{bio} de 0,14 indica que esse composto não possui potencial significativo para biodegradabilidade.

Assim como o bisfenol, o octilfenol é um composto que possui baixa biodegradabilidade (VIRKUTYTE *et al.* 2010). Com $\log K_{ow}$ igual a 4,22, essa substância pode ser encontrada sorvida em sólidos durante o tratamento. Portanto, a remoção do OP em sistemas de tratamento de esgoto deve ocorrer via mecanismos de sorção nas matrizes sólidas, em detrimento da biodegradação. Esse fator justifica a baixa ocorrência desse DE no efluente da ETE Arrudas, como mostrado no capítulo anterior.

As Figuras 5.27 e 5.28 correspondem aos valores de concentração e nível de remoção respectivamente do bisfenol A no sistema de polimento durante a Fase I de operação.

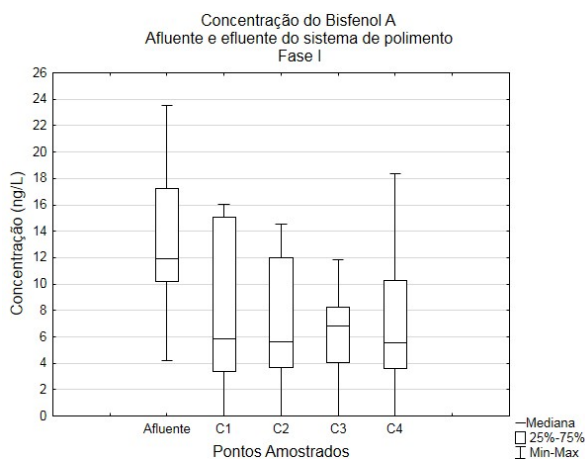


Figura 5.27 - Concentração do BPA para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

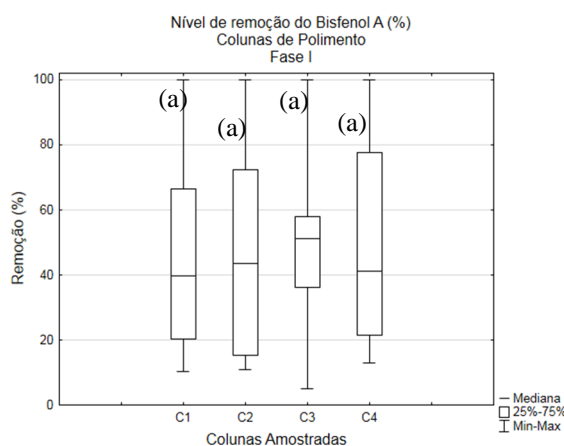


Figura 5.28 - Nível de remoção do BPA no sistema de polimento – Fase I

Apreende-se da Figura 5.28 que para a Fase I a coluna 1 apresentou uma média de remoção de 48% de remoção do Bisfenol A presente no afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 47% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 53% e 49% respectivamente

O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia misturada com materiais adsorventes para a degradação do Bisfenol A nas amostras avaliadas. Foram colocadas letras na Figura 5.28 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Os mesmos gráficos foram confeccionados para analisar o comportamento do Bisfenol A no sistema de polimento durante a Fase II de operação. Esses graficos estão apresentados nas Figuras 5.29 e 5.30.

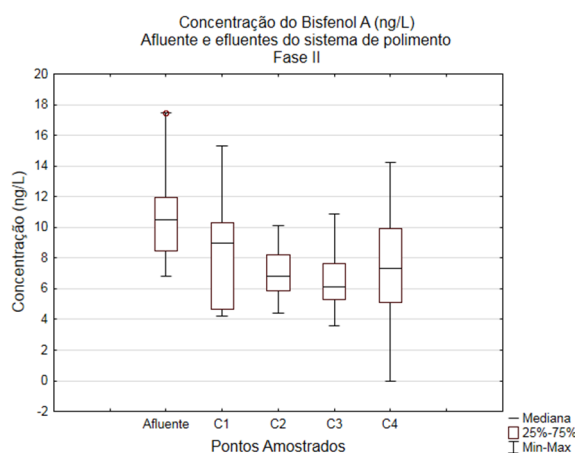


Figura 5.29 - Concentração do BPA para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

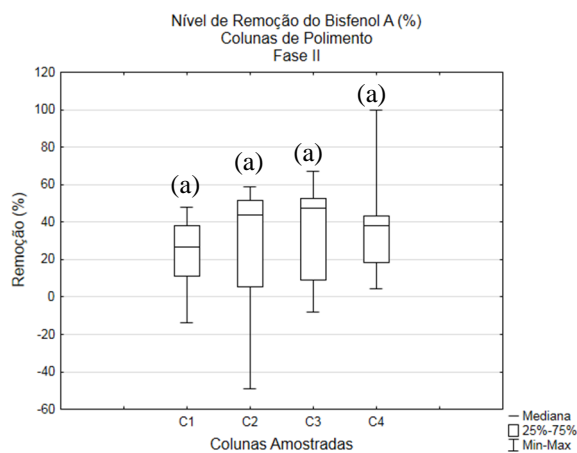


Figura 5.30 - Nível de remoção do BPA no sistema de polimento – Fase II

Os resultados apresentados na Figura 5.30 para a Fase II, mostram que a coluna 1 apresentou uma média de remoção de 23% de remoção do Bisfenol A presente no afluente do sistema (efluente da ETE Arrudas), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 28% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 35% e 37% respectivamente. Observam-se remoções negativas ou produção do Bisfenol no sistema de polimento para as colunas 1, 2 e 3 durante a amostragem. Uma justificativa para a ocorrência desse evento é o desprendimento desse composto por materiais plásticos componentes do sistema e que não tiveram eficiente remoção nas colunas, aumentando assim a concentração desse composto no efluente do polimento.

Apesar de apresentar diferentes tendências no nível de remoção do Bisfenol A, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando que para a Fase II também não há diferença entre a utilização de apenas areia ou areia aditivada com materiais adsorventes para a degradação do Bisfenol. A. Foram colocadas letras na Figura 5.30 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Apesar de a tendência mostrar médias diferenciadas na remoção do BPA entre as fases de operação, o teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% não apontou diferença estatística significativa com relação ao nível de remoção do BPA nas colunas entre as fases de operação. O resultado do teste estatístico pode ter sido afetado devido ao pequeno espaço amostral ($n=10$ para cada fase).

O teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as Fases I e II que a remoção do BPA está imputada a utilização dos meios

filtrantes testados nas colunas de polimento, uma vez que foram testadas as concentrações de entrada e saída das colunas de polimento nesse teste e em todas as análises ocorreu diferença estatística significativa entre os pontos amostrados.

A respeito dos resultados apresentados para o Bisfenol A, conclui-se que houve uma moderada remoção dessa substância nas colunas de polimento. Essa remoção está em maior parte relacionada à adsorção do composto no meio filtrante, uma vez que o baixo valor de K_{bio} para o BPA não permite a afirmação de que há considerável biodegradação desse microcontaminante no sistema de polimento. Conclusão semelhante foi exposta por Lundström *et al.*, (2010) em trabalho que avaliou filtro de areia para remoção de alguns DE. Os autores encontraram níveis de remoção médios de 50% para o Bisfenol A em sistema terciário utilizando o filtro de areia como forma de tratamento. Percebe-se também que os meios filtrantes comportaram de forma semelhante no que tange a remoção do BPA no sistema de polimento, sendo que para remoção desse composto não houve diferença na adição de materiais adsorventes à areia nos meios filtrantes. O mesmo ocorre ao analisarmos sob o ponto de vista da operação. Apesar de apresentar tendência de maior remoção em TDH mais baixo, não houve diferença estatística no tratamento do Bisfenol A entre uma fase e outra do experimento, deixando claro que o TDH não influenciou na remoção dessa substância nas colunas de polimento testadas para o efluente da ETE Arrudas.

Para o octilfenol as Figuras 5.31 e 5.32 correspondem aos valores de concentração e nível de remoção respectivamente desse composto no sistema de polimento durante a Fase I de operação. Observa-se que a detecção do octilfenol foi abaixo do limite de quantificação do método para todas as colunas de polimento e para a maioria (80%) dos dados do afluente do sistema, contudo foram mantidos os valores estimados de concentração do OCT para ser possível a avaliação do nível de remoção desse microcontaminante.

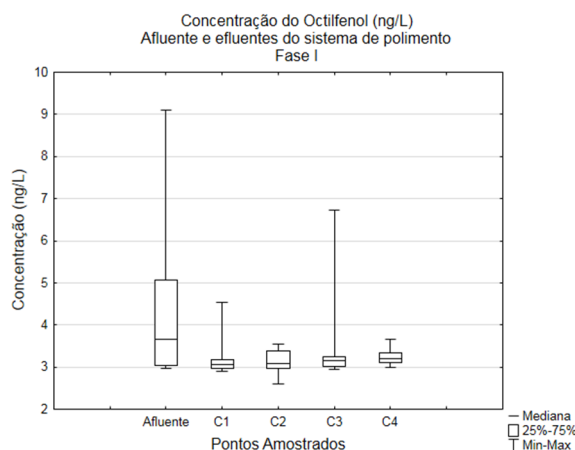


Figura 5.31 - Concentração do OCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

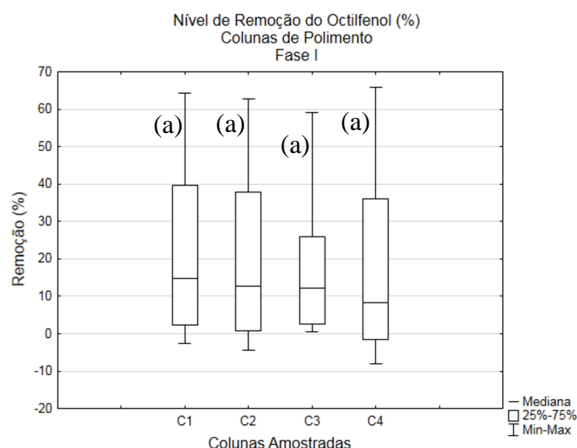


Figura 5.32 - Nível de remoção do OCT no sistema de polimento – Fase I

Os resultados mostrados na Figura 5.32 para a Fase I apontaram uma média de remoção do octifenol para a coluna 1 de 21%, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 22% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias semelhantes de 18% cada.

Observa-se que para as colunas 1,2 e 4 ocorreram pontos de produção do octilfenol no sistema de polimento. Isso ocorre, pois, na matriz estudada há presença de alquilfenóis etoxilado e processos biológicos empregados para o tratamento dessas substâncias podem gerar a produção de alquilfenóis mais tóxicos e mais persistentes no ambiente, que é o caso do octilfenol (AHEL *et al.*, 1994).

O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia misturada com materiais adsorventes para a degradação do Octilfenol nas amostras avaliadas. Foram colocadas letras na Figura 5.32 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Os mesmos gráficos apresentados para Fase I foram elaborados para a Fase II de operação do sistema de polimento em relação ao OCT e estão apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34.

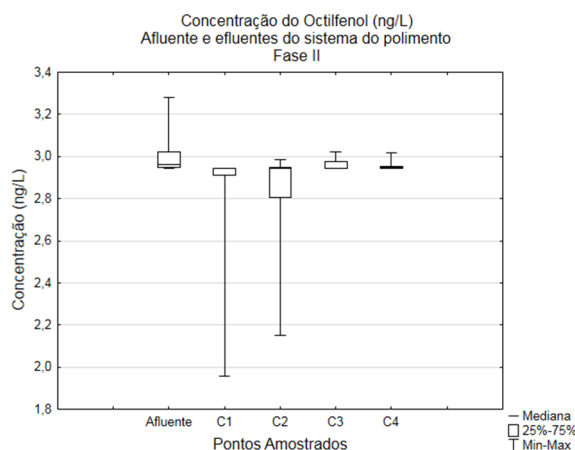


Figura 5.33 - Concentração do OCT afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

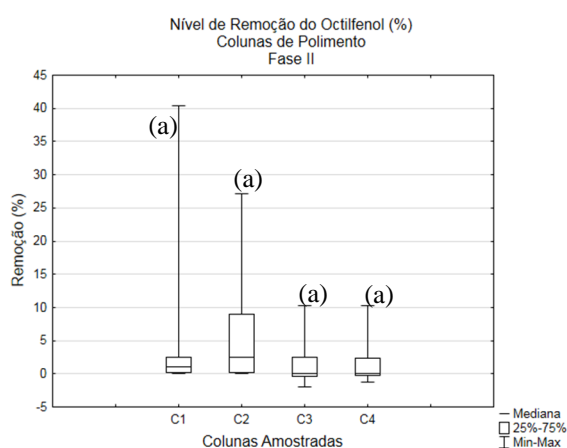


Figura 5.34 - Nível de remoção do OCT no sistema de polimento – Fase II

Assim como para a Fase I, observou-se para a Fase II que a detecção do octilfenol foi abaixo do limite de quantificação do método para todas as colunas de polimento e todos os dados do afluente do sistema, contudo foram mantidos os valores estimados de concentração do OCT para ser possível a avaliação do nível de remoção desse microcontaminante.

Os resultados mostrados na Figura 5.34 para a Fase II apontaram uma média de remoção do octifenol para a coluna 1 de 8%, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 7% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias semelhantes de 2% cada. O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia aditivada com materiais adsorventes para a degradação do Octilfenol nas amostras avaliadas. Foram colocadas letras na Figura 5.34 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Apesar de apresentar tendência de diferenciação entre os níveis de remoção do OCT entre fases de operação do sistema, o teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% não confirmou tal tendência, refutando a hipótese de o TDH influenciar na remoção do OCT nas colunas de polimento. O teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as Fases I e II que a remoção do OCT é ineficiente para todas as colunas de polimento, não apresentando diferença estatística significativa entre a concentração afluente e efluente no sistema testado, indicando que em nenhuma coluna de polimento as concentrações afluentes desse alquilfenol foram estatisticamente superiores ou inferiores às concentrações presentes no efluente tratado. É possível que a pequena quantidade de dados (N=10 para cada ponto de amostragem) tenha dificultado a detecção de uma diferença estatística significativa nas amostras.

A partir dos resultados obtidos para o octilfenol pode-se concluir que as colunas de polimento não foram eficientes para a remoção dessa substância do efluente da ETE avaliada. Justifica-se a ineficiente remoção dessa substância no sistema de polimento proposto pela baixa degradabilidade do OCT, reportada por Virkutyte *et al.*, (2010). Mesmo sendo um composto com tendência, de remoção por sorção nos sólidos do sistema, devido ao seu valor de $\log K_{ow}$ (4,22), não foi observada eficiência na remoção desse microcontaminante do sistema por esse mecanismo. O resultado obtido corrobora com a afirmativa de Joss *et al.*, (2006) que cita que substâncias com $K_{bio} < 0,1 \text{ L} \cdot \text{gSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ não apresentam remoção satisfatória pelo mecanismo de biodegradação, sendo a eficiência máxima $< 20 \%$ para compostos com grande tendência para a sorção ($\log K_d > 3$). Além disso, de acordo com Ahel *et al.*, (1994), os processos biológicos empregados para o tratamento de soluções contendo alquilfenóis etoxilados em ETE geram alquilfenóis mais persistentes como é o caso observado para o octilfenol.

5.3.3 Remoção dos Anti-inflamatórios Naproxeno, Ibuprofeno, Diclofenaco e Paracetamol nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH

Os anti-inflamatórios alvo deste trabalho possuem conformação estrutural química semelhante entre si, sendo compostos por uma ligação de anéis aromáticos a um grupamento de ácido funcional. Contudo, existem diferenças entre as capacidades de biodegradabilidade e sorção desses fármacos. O ibuprofeno, o diclofenaco e o naproxeno, por exemplo, possuem de moderada a alta tendência de absorção nas matrizes sólidas de um determinado tratamento, enquanto o paracetamol possui baixa tendência devido ao seu $\log K_{ow}$ ser menor que 2,5 (neste caso 0,46). Quando analisado o aspecto de biodegradabilidade, o diclofenaco se diferencia pelo baixo K_{bio} ($< 0,1$), conferindo a essa substância uma característica de baixa degradabilidade em relação às demais analisadas. Baseado nessas premissas serão apresentados e discutidos os resultados para os anti-inflamatórios Naproxeno, Ibuprofeno, Diclofenaco e Paracetamol analisados nesse trabalho.

Para o Naproxeno não foram detectadas concentrações em nenhuma amostra das colunas, tanto para a Fase I quanto para a Fase II de operação do sistema. Para o efluente na Fase I, foi detectada concentração média estimada a partir da área cromatográfica (uma vez que a concentração média ficou abaixo do LQM) de 7,59 ng/L. Para a Fase II a estimativa de concentração no efluente foi de 5,35 ng/L (também abaixo do LQM). Dessa forma foi considerado que para as quatro colunas o índice de remoção foi de 100% desse fármaco. Neste caso não foram aplicados os teste estatísticos utilizados para avaliar as hipóteses estabelecidas em relação à remoção dos microcontaminantes nas colunas de polimento.

O fato de apresentar $\log K_{ow}$ igual a 3,18 confere ao Naproxeno a característica de possuir tendência moderada de absorção nas matrizes sólidas. Aliado isso, o K_{bio} igual a 1,9 indica que esse composto possui tendência de biodegradados com eficiência variando entre 20 e 90% (JOSS *et al.*, 2006). Assim justifica-se a alta eficiência das colunas para remoção dessa substância uma vez que o material sorvido no meio suporte se torna biodisponível para degradação biológica no sistema de polimento proposto. Eficiência semelhante foi observada por Erba *et al.*, (2012) que verificaram remoção de 94% do Naproxeno em filtros de areia.

Para o Ibuprofeno as Figuras 5.35 e 5.36 correspondem aos valores de concentração e nível de remoção respectivamente desse composto no sistema de polimento durante a Fase I de operação.

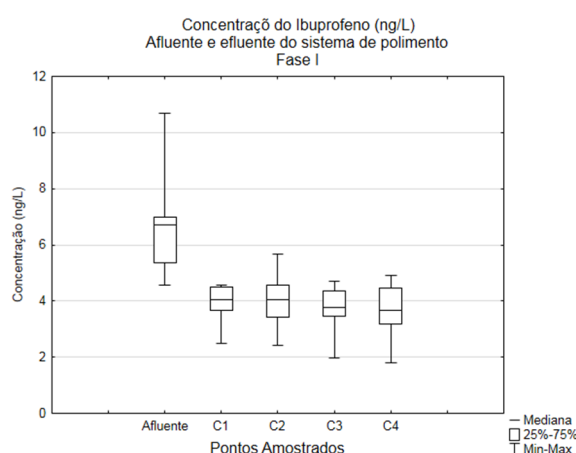


Figura 5.35 - Concentração do IBP para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

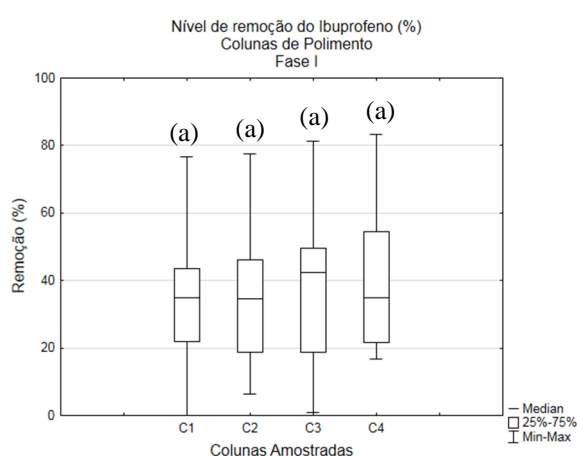


Figura 5.36 - Nível de remoção do IBP no sistema de polimento – Fase I

Os resultados mostrados para remoção do Ibuprofeno na Figura 5.36 durante a Fase I de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para as colunas 1 e 2 de 35% cada uma, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de remoção de 37% e 39% respectivamente.

O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do IBP nas amostras avaliadas. Foram colocadas letras na Figura 5.36 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

Os mesmos gráficos, apresentados nas Figuras 5.37 e 5.38 foram elaborados para a Fase II em relação à remoção do Ibuprofeno nas colunas polimento.

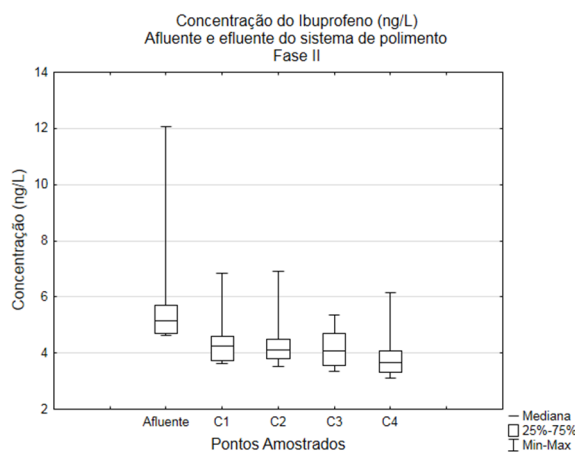


Figura 5.37 - Concentração do IBP para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

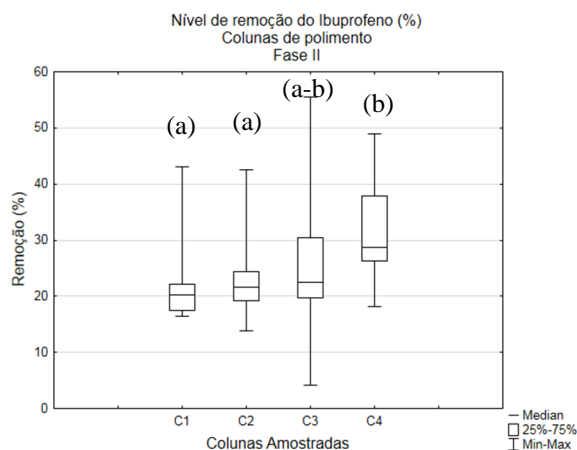


Figura 5.38 - Nível de remoção do IBP no sistema de polimento – Fase II

Os resultados mostrados para remoção do Ibuprofeno na Figura 5.38 durante a Fase II de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para as colunas 1 de 22%. Para a coluna 2 a remoção foi de 23%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de remoção de 26% e 31% respectivamente.

O teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras na Fase II de operação, apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas 1 e 4 e 2 e 4, indicando haver melhor desempenho em remover o IBP em colunas com areia e carvão vegetal ao compararmos com as demais colunas. Foram colocadas letras na Figura 5.38 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

O teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% não confirmou a tendência de diferenciação entre os níveis de remoção do IBP entre as fases de operação do sistema, assim descarta-se a hipótese do TDH influenciar na remoção desse composto nas colunas de polimento.

O teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as Fases I e II que a remoção do IBP está imputada a utilização dos meios filtrantes testados nas colunas de polimento, uma vez que foram testadas as concentrações de entrada e saída das colunas de polimento nesse teste e em todas as análises ocorreu diferença estatística significativa entre os pontos amostrados.

Para o fármaco Ibuprofeno observam-se um alto valor de $\log K_{ow}$ (3,97) e um alto valor de K_{bio} (35), indicando que os mecanismos que atuam na remoção desse fármaco nas colunas de polimento são tanto a sorção no meio filtrante quanto a biodegradação dos fármacos pela

microbiota formada durante as fases de operação. Essa característica explica o melhor desempenho de remoção desse composto na Fase I em relação à Fase II (apesar de não confirmada a tendência estatisticamente). Para a Fase I a qual a degradação biológica atua de maneira mais ativa (devido à baixa carga), observou-se um maior nível na remoção do fármaco em relação à Fase II quando há uma maior atuação do mecanismo de sorção no tratamento. Nakada *et al.*, (2007) reportou níveis médios de remoção deste anti-inflamatório semelhantes ao encontrado nessa pesquisa para filtros de areia (30%). Além disso, picos de 80% como observados nessa pesquisa foram apontados por pesquisadores que testaram a remoção do IBP em unidades de filtração de areia com taxas de filtração lenta (ERBA *et al.*, 2012).

Quanto ao fármaco diclofenaco as Figuras 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42 mostram a variação das concentrações afluentes e efluentes ao filtro de polimento estudado assim como os níveis de remoção para essa substância nas Fases I e II de operação do sistema.

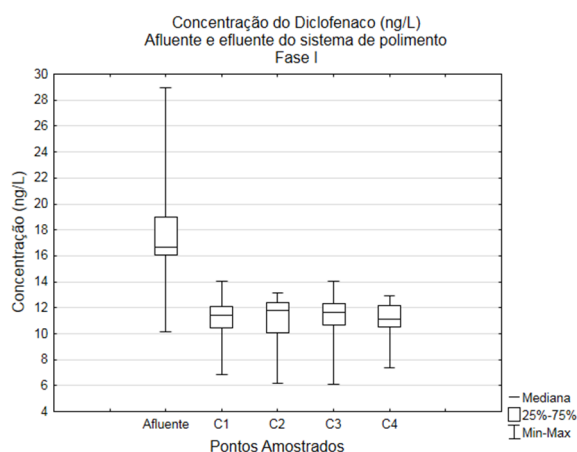


Figura 5.39 - Concentração do DCF para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

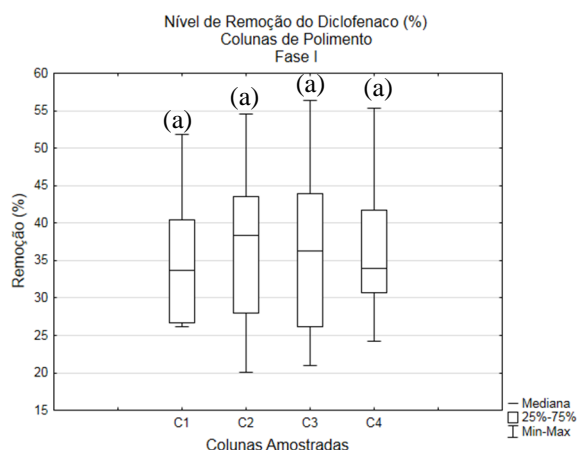


Figura 5.40 - Nível de remoção do DCF no sistema de polimento – Fase I

Os resultados mostrados para remoção do diclofenaco na Figura 5.40 durante a Fase I de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para as colunas 1 de 36%. Já para as colunas 2, 3 e 4 a remoção foi de 37%. Confirmando a tendência observada na Figura 5.40, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do DCF nas amostras avaliadas para a Fase I de operação. Foram colocadas letras na Figura 5.40 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

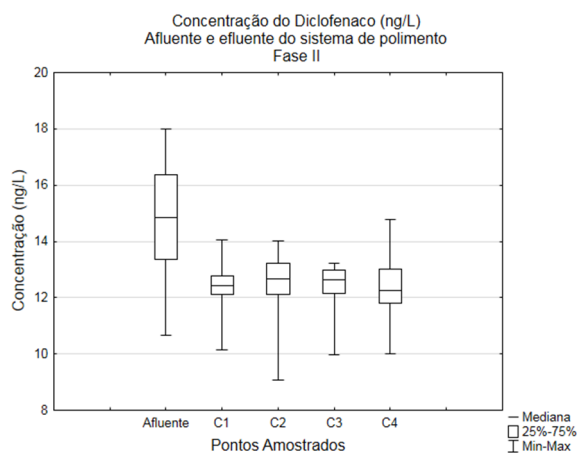


Figura 5.41 - Concentração do DCF para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

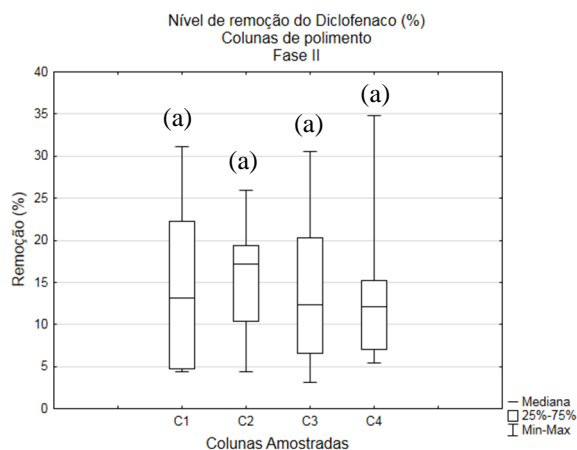


Figura 5.42 - Nível de remoção do DCF no sistema de polimento – Fase II

Os resultados mostrados para remoção do diclofenaco na Figura 5.42 durante a Fase II de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para as colunas 1 e 4 de 14%. Já para as colunas 2 e 3 a remoção foi de 15%. Confirmando a tendência observada na Figura 5.42, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do DCF nas amostras avaliadas para a Fase II de operação. Foram colocadas letras na Figura 5.42 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

O teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% confirmou a tendência de diferenciação entre os níveis de remoção do DCF entre as fases de operação do sistema. O teste aplicado mostrou que para todas as colunas de polimento o TDH influenciou na remoção do DCF no efluente das colunas de polimento.

O teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as Fases I e II que a remoção do DCF está imputada a utilização dos meios filtrantes testados nas colunas de polimento, uma vez que foram testadas as concentrações de entrada e saída das colunas de polimento nesse teste e em todas as análises ocorreu diferença estatística significativa entre os pontos amostrados, mesmo para os baixos níveis de remoção do fármaco na Fase II, a diferença estatística foi detectada.

O DCF possui valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 4,2 e 4,51, respectivamente. Portanto, tem elevada tendência a ficar sorvido nos sólidos do tratamento assim como no meio filtrante (elevado

$\log K_{ow}$). Entretanto, encontram-se na forma de íons negativos sob o pH de operação (7,0) do sistema de tratamento devido aos seus valores de pK_a , podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Esses fatores antagônicos podem ter sido decisivos nas diferenças observadas entre as concentrações efluentes desse fármaco nos filtros de polimento entre as fases de operação, uma vez que a probabilidade de repulsão por íons negativos na Fase II é aumentada devido à maior quantidade de sólidos verificados para essas colunas (Tabelas 5.2 e 5.3). Ademais, o valor da K_{bio} para o DCF é menor do que $0,1 \text{ L} \cdot \text{gss}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, o que significa uma baixa biodegradabilidade desse composto. Pode-se afirmar assim, que a remoção do DCF nas colunas de polimento está mais relacionada à sua capacidade de sorção nos sólidos do que a biodegradabilidade da substância. Diversos resultados são apresentados pela literatura a respeito da remoção do DCF em filtros de areia. Erba *et al.*, (2012) e Nakada *et al.*, (2007) encontraram valores médios de 80% em relação ao nível de remoção do DCF em filtros de areia com taxa lenta e rápida de operação. Já Phu (2016) encontrou resultados para filtração lenta, semelhantes aos reportados neste trabalho. A média de remoção apontada pelo autor foi de 30% para o fármaco.

Para o paracetamol as Figuras 5.43, 5.44, 5.45 e 5.46 mostram a variação das concentrações afluentes e efluentes ao filtro de polimento estudado assim como os níveis de remoção para essa substância nas Fases I e II de operação do sistema.

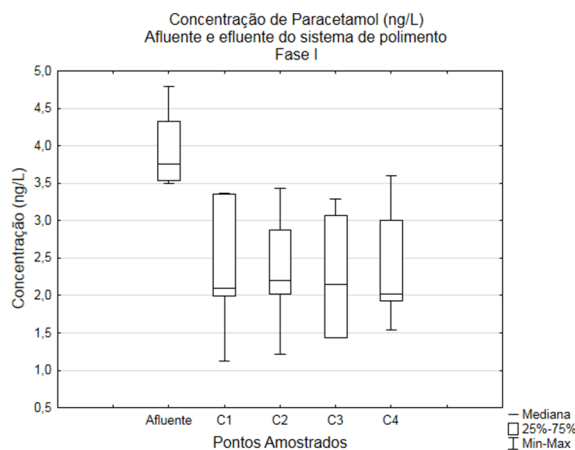


Figura 5.43 - Concentração do PCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

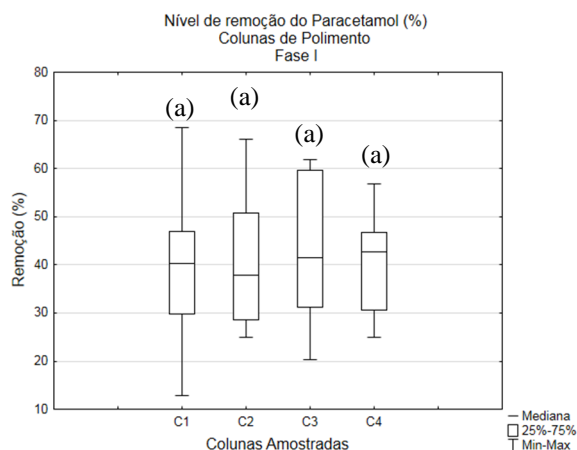


Figura 5.44 - Nível de remoção do PCT no sistema de polimento – Fase I

Os resultados mostrados para remoção do paracetamol na Figura 5.44 durante a Fase I de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para a coluna 1 de 39%. Para a coluna 2 a remoção foi de 41%. Já para as colunas 3 e 4 a remoção foi de 42% e 41% respectivamente. Confirmando a tendência observada na Figura 5.44, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do PCT nas amostras avaliadas para a Fase I de operação. Foram colocadas letras na Figura 5.44 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

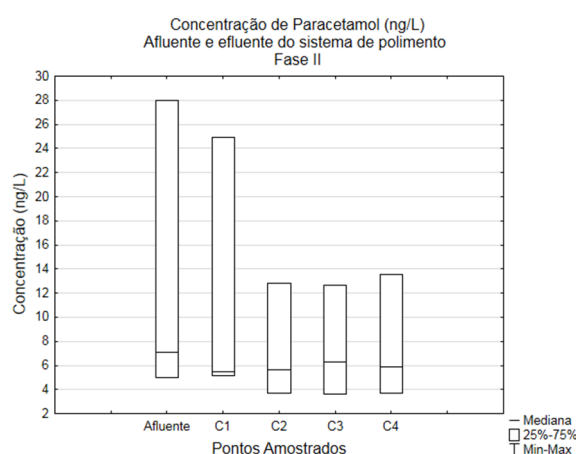


Figura 5.45 - Concentração do PCT para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

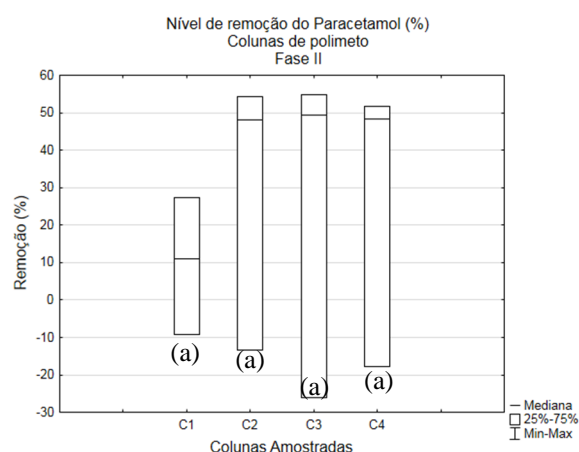


Figura 5.46 - Nível de remoção do PCT no sistema de polimento – Fase II

Os resultados mostrados para remoção do paracetamol na Figura 5.46 durante a Fase II de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para a coluna 1 de 10%. Para a coluna 2 a remoção foi de 29%. Já para as colunas 3 e 4 a remoção foi de 25% e 27% respectivamente.

Refutando a tendência observada na Figura 5.46, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. O teste estatístico provavelmente foi prejudicado devido baixa frequência de detecção desse fármaco no afluente do sistema na Fase II de operação ($n=3$) Dessa forma, estaticamente não foi comprovada diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do PCT nas amostras avaliadas para a Fase II de operação. Foram colocadas letras na Figura 5.46 para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

O teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% não confirmou a tendência de diferenciação entre os níveis de remoção do PCT entre as fases de operação do sistema. O teste aplicado mostrou que para todas as colunas de polimento o TDH não influenciou na remoção do fármaco no efluente das colunas de polimento. O baixo espaço amostral pode ter influenciado nos resultados estatísticos aplicados para este teste.

O teste estatístico não paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para a Fases I que a remoção do PCT está imputada a utilização dos meios filtrantes testados nas colunas de polimento, uma vez que foram testadas as concentrações de entrada e saída das colunas de polimento nesse teste e em todas as análises ocorreu diferença estatística significativa entre os pontos amostrados. Para a Fase II o teste estatístico não apontou diferença significativa, indicando que quando operada a taxas hidráulicas mais elevadas as colunas de polimento são ineficiente para remover o paracetamol do afluente do sistema. Contudo o baixo espaço amostral ($n=3$) afeta a confiabilidade do teste aplicado.

O PCT possui valor de $\log K_{ow}$ de 0,46. Portanto, tem baixa tendência a ficar sorvido nos sólidos do tratamento assim como no meio filtrante. Entretanto, o valor elevado do K_{bio} (80) mostra uma grande tendência de biodegradação desse fármaco. Essas características podem explicar a melhor remoção do paracetamol na Fase I, onde há uma maior atividade biológica devido às baixas taxas hidráulicas aplicadas em relação à Fase II, onde o principal mecanismo de remoção é a sorção nos meios filtrantes. Apesar do teste estatístico *Kruskal-Wallis* não ter apresentado diferença significativa dos níveis de remoção nas fases, é notória a tendência de melhor remoção desse fármaco na unidade que operou com menor taxa de aplicação hidráulica. Entretanto o teste *U* de *Mann-Whitney* confirma que para a Fase II as colunas foram ineficientes para remoção do PCT.

Em relação ao moderado nível de remoção deste microcontaminante durante a primeira fase de operação das colunas, esse pode ser justificado pela complexidade da molécula do paracetamol, com a presença de anel benzênico e a dupla ligação (SANTOS, 2003). Entretanto, Erba *et al.*, (2012) reportam nível médio de remoção do PCT, em unidade de filtração lenta com areia de 80%, sendo muito superior ao encontrado nessa pesquisa.

5.3.4 Remoção dos Antilipêmico Genfibrozila nas unidades de polimento propostas submetidos a diferentes TDH

As Figuras 5.47, 5.48, 5.49 e 5.50 mostram a variação das concentrações da genfibrozila, afluentes e efluentes ao filtro de polimento estudado, assim como, os níveis de remoção para essa substância nas Fases I e II de operação do sistema.

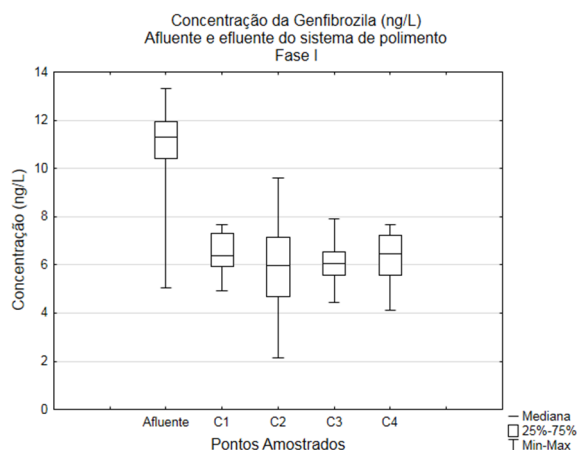


Figura 5.47 - Concentração do GFB para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase I

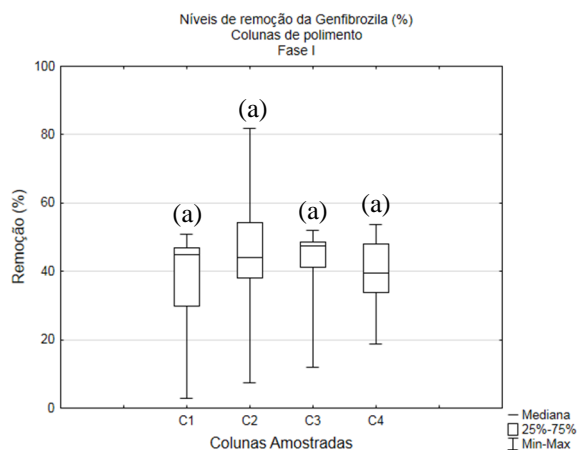


Figura 5.48 - Nível de remoção do GFB no sistema de polimento – Fase I

Os resultados mostrados para remoção da Genfibrozila na Figura 5.48 durante a Fase I de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para a coluna 1 de 38%. Para a coluna 2 a remoção foi de 43%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de remoção de 41% e 40% respectivamente.

Confirmando a tendência observada na Figura 5.48, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação da GFB nas amostras avaliadas para a Fase I de operação. Foram colocadas letras na referida figura para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados

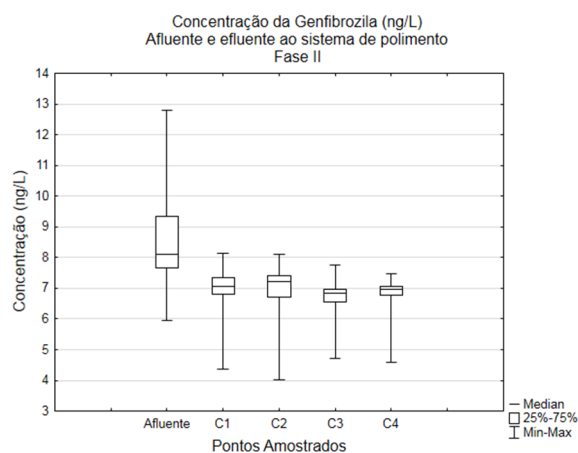


Figura 5.49 - Concentração do GFB para o afluente e efluente do sistema de polimento Fase II

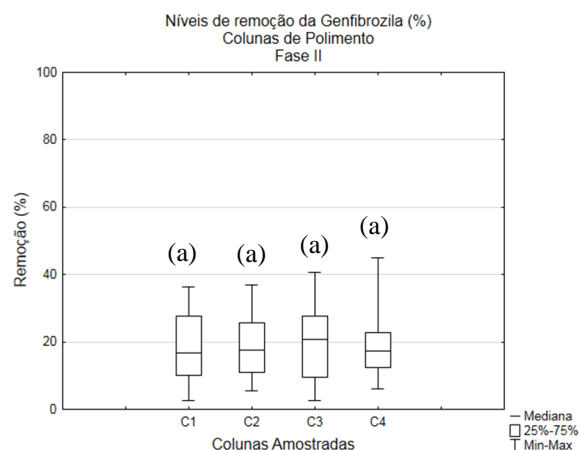


Figura 5.50 - Nível de remoção do GFB no sistema de polimento – Fase II

Os resultados mostrados para remoção da Genfibrozila na Figura 5.50 durante a Fase II de operação do sistema de polimento apontaram uma média de remoção para a coluna 1 de 18%. Para a coluna 2 a remoção foi de 19%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram mesmas médias de remoção de 20% cada uma. Confirmando a tendência observada na Figura 5.50, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas. Indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação da GFB nas amostras avaliadas para a Fase II de operação. Foram colocadas letras na referida figura para indicar os valores estatisticamente iguais ou diferentes analisados.

O teste estatístico *Kruskal-Wallis* a um nível de significância de 5% confirmou a tendência de diferenciação entre os níveis de remoção da GFB entre as fases de operação do sistema. O teste aplicado mostrou que para todas as colunas de polimento o TDH influenciou na remoção desse fármaco no efluente das colunas de polimento.

O teste estatístico não paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5\%$) para amostras independentes confirmou para as Fases I e II que a remoção da GFB está imputada a utilização dos meios filtrantes testados nas colunas de polimento, uma vez que foram testadas as concentrações de entrada e saída das colunas de polimento nesse teste e em todas as análises ocorreu diferença estatística significativa entre os pontos amostrados, mesmo para os baixos níveis de remoção do fármaco na Fase II, a diferença estatística foi detectada.

A genfibrozila é um fármaco utilizado para controle lipêmico. É uma substância que possui alta capacidade sorção devido ao elevado $\log K_{ow}$ (4,77) e ademais moderada capacidade de biodegradação, devido ao intermediário valor de K_{bio} (9,6). Contudo, em filtros bioativos a remoção desse fármaco pode ser afetada pela competição por adsorção com as substâncias húmicas presentes no tratamento (MAENG *et al.*, 2011). Esse fato pode ser a justificativa para uma melhor remoção desse fármaco na primeira fase de operação do sistema de polimento, uma vez que é esperada nessa etapa uma maior atividade de biodegradação em relação à sorção, que se inverte na segunda fase de operação do sistema.

Dessa forma a competição pela sorção de substâncias húmicas nos sítios ativos das colunas operadas na fase I não afetaria tanto como na fase II, já que basicamente o mecanismo de remoção prevalente nessa fase (II) é a sorção tanto no leito filtrante quanto nos sólidos do tratamento. Mesmo para Fase I, a competição das substâncias húmicas para sorção nos sítios ativos dos materiais adsorventes pode ter afetado o nível de remoção da genfibrozila nas colunas.

Em relação a pesquisas que reportam a remoção da GFB em unidades bioativas, observou-se que a maioria das taxas de remoção da genfibrozila reportadas em biofiltros na literatura varia entre 30 e 40% (CAMACHO-MUÑOZ *et al.*, (2012); MAENG *et al.*, (2011); ONESIOS & BOUWER, (2012); PHU, (2016)) semelhante ao que ocorre na Fase I deste trabalho. Entretanto, estudos contraditórios mostraram maior remoção desse fármaco. Zearley e Summers (2012) encontraram 70-94% de remoção de genfibrozila, e Reungoat *et al.* (2011) encontraram cerca de 50%. De acordo com Phu, 2016, as condições de operação e formação do biofilme nessas unidades afeta de forma direta a remoção da GFB nos sistemas de tratamento.

A Tabela 5.5 foi elaborada como resumo dos resultados apresentados no capítulo 5. Para classificar os níveis de remoção dos fármacos avaliados e facilitar o entendimento dos dados foi desenvolvida uma escala com os níveis detecção no afluente do sistema e de remoção para cada coluna de polimento. Foram apontados também os casos em que o TDH e o meio filtrante foram determinantes na remoção dos microcontaminantes.

Tabela 5.5 - Avaliação do sistema de polimento proposto para remoção dos microcontaminantes encontrados no efluente tratado da ETE Arrudas

Composto	Detecção no efluente tratado	Fase I				Fase II				Parâmetros para diferenciação	
		C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	TDH	Meio Filtrante
Estrona	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++++	0	0
Estradiol	+	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	0	0
Etinilestradiol	++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	0	0
Bisfenol A	+++	++	++	++	++	+	+	++	++	0	0
Octilfenol	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nonilfenol	0	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR	TNR
Ibuprofeno	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	0	2
Paracetamol	++	++	++	++	++	0	0	0	0	1 e 2	0
Diclofenaco	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	1 e 2	0
Naproxeno	+	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	0	0
Genfibrozila	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	1 e 2	0

LEGENDA:

++++: > 90% +++: 60 a 90% ++: 30 a 60% +: < 30%

0: sem efeito 1: Efeito para a Fase I 2: Efeito para a fase II

TNR: Teste não realizado

Nota: os campos destacados em cinza indicam os compostos mais suscetíveis ao tratamento proposto nas colunas de polimento

6 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS COLUNAS DE POLIMENTO

Para facilitar as análises dos testes de colunas em pequena escala realizados com o intuito de verificar a capacidade de adsorção dos meios filtrantes utilizados nas colunas de polimento de grande escala os resultados foram separados por comprimento de onda analisado. Sendo assim serão apresentados a seguir os resultados para o RSSCT nos comprimentos de onda λ 300 nm, 410 nm e 460 nm.

6.1 RSSCT para λ 300 nm

Como já mencionado no item 4.5.2 desse trabalho, o comprimento de onda de 300 nm pode representar a presença de cetonas e aldeídos na matriz analisada. As cetonas e aldeídos presentes podem indicar a ocorrência de microcontaminantes na amostra, uma vez que esses compostos são subprodutos da degradação de algumas substâncias, como por exemplo, o bezafibrato, um antilipêmico encontrado comumente em efluentes domésticos no Brasil (MELO *et al.*, 2009). Entretanto, tal afirmação não pode ser confirmada devido à baixa concentração desses compostos detectada nas análises. Na Figura 6.1 podem-se observar as curvas de ruptura para o comprimento de onda de 300 nm obtidas nos testes das quatro colunas montadas em pequena escala.

Capacidade de adsorção em leito fixo - Teste de colunas em pequena escala - Comprimento de onda $\lambda = 300$ nm

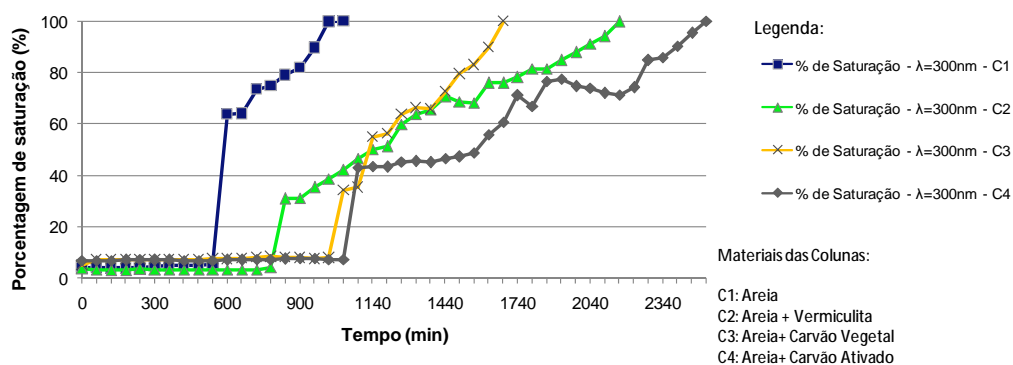


Figura 6.1 – Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 300 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado

Apreende-se da Figura 6.1 que a curva de transpasse para a coluna 4 (mistura de areia com carvão vegetal ativado) possui um formato mais aberto quando comparado com as demais curvas, indicando que esse meio filtrante possui maior resistência à transferência de massa. Para a coluna 1 (areia) a conformação mais fechada, indica uma menor resistência à transferência de massa e consequentemente um tempo de serviço menor. É importante ressaltar a coluna 2 (mistura de areia com vermiculita) que possui um formato de curva de transpasse aberto, mostrando resistência à transferência de massas e um longo tempo a partir do *breakthrough* para saturar, conferindo a esse

material elevado tempo de serviço em termos de saturação para substâncias detectadas em λ 300 nm do meio. Para a curva da coluna 3 (mistura de areia com carvão vegetal não ativado), observou-se uma curva com conformação aberta, indicando a resistência desse material à transferência de massas, entretanto, a saturação desse meio filtrante ocorreu de forma rápida, mostrando a diminuição no tempo de serviço a partir do *breakthrough*. (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos para a avaliação da capacidade de adsorção de cada coluna.

Tabela 6.1 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 300 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes

Parâmetro	Coluna 1*	Coluna 2*	Coluna 3*	Coluna 4*
Tempo de Ruptura (min)	540	780	990	1050
Tempo de Saturação (min)	1050	2190	1710	2550
Massa de meio filtrante (g)	6,85	4,52	5,66	5,63
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.min)	0,0067	0,0036	0,0023	0,0012
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.dia)	9,73	5,23	3,32	1,78
Taxa de Absorbância até a saturação (% / g.dia)	19,19	14,00	14,10	9,34

* Material constituinte de acordo com Tabela 5.1 e Figura 6.1

** Até o ponto de ruptura

A taxa de absorvância para o λ 300 nm reflete tanto na saturação quanto no ponto de ruptura das colunas quando analisados os meios filtrantes em termos de adsorção dos materiais detectáveis para esse comprimento de onda. Observa-se que quanto maior a taxa de absorvância, mais rapidamente o meio filtrante satura e mais rápido ocorre o *breakthrough*.

Dessa forma pode-se apreender da Tabela 6.1 analisada em conjunto com a Figura 6.1 que para as substâncias detectadas no comprimento de onda λ 300 nm a utilização de materiais adsorventes junto à areia fez com que as colunas de polimento ganhassem tempo de serviço, aumentando a vida útil do meio filtrante e sua capacidade de adsorção. Observa-se que para o RSSCT em λ 300 nm a coluna 1, composta apenas de areia, possui uma maior taxa de absorvância e consequentemente, um ponto de ruptura mais próximo do início de operação e saturação prematura em relação às demais colunas, corroborando com a análise de formatação das curvas supracitadas. Já para a coluna 4 tanto a taxa de absorvância até a ruptura quanto até a saturação possuem valores menores que as demais colunas conferindo a este meio filtrante (areia + carvão

vegetal ativado) uma maior vida útil e um maior poder de adsorção em relação às substâncias detectadas no comprimento de onda de 300 nm. Destaca-se também a coluna 2 que apresentou uma taxa de absorvância até a ruptura significativa, diminuindo o tempo até o *breakthrough*, mas demorou a saturar o meio, apresentando uma taxa de absorvância até a saturação melhor que as colunas 1 e 3. A coluna 3 após a ruptura saturou rapidamente o meio filtrante, diminuindo o tempo de serviço da coluna. Conclui-se dessa forma que para as substâncias presentes em 300 nm o material que apresentou melhor desempenho até a saturação total foi a mistura areia e carvão vegetal ativado, seguido por areia e vermiculita, areia e carvão vegetal não ativado e por fim apenas a areia. Em termos de desempenho até a ruptura o carvão ativado é seguido pelo não ativado.

6.2 RSSCT para λ 410 nm

O comprimento de onda de 410 nm representa a presença de substâncias húmicas (SHs) na amostra analisada. Precisamente, esse comprimento de onda corresponde a presença de xantonas, hidroxixantonas, o ácido salicílico e ácido ferúlico na matriz avaliada (SENESI *et al.*, 1991). Essas substâncias são componentes dos SHs e dão cor ao efluente doméstico. A Figura 6.2 mostra as curvas de ruptura para o comprimento de onda de 410 nm obtidas a partir das quatro colunas montadas em pequena escala.

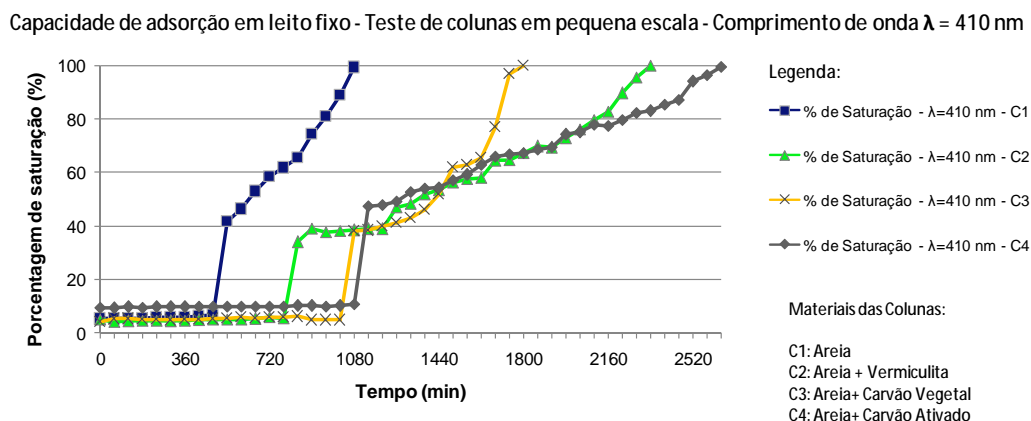


Figura 6.2 - Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 410 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado

Ao comparar-se a morfologia das curvas para substâncias detectadas no comprimento de onda λ 410 nm, percebe-se uma grande semelhança para as substâncias detectadas em onda λ 300 nm, indicando que tanto cetonas e aldeídos quanto para substâncias húmicas as colunas tiveram comportamento semelhante quando submetidas ao tratamento pelas colunas de polimento. A Tabela 6.2 apresenta os resultados obtidos para a avaliação da capacidade de adsorção de cada coluna.

Tabela 6.2 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 410 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes

Parâmetro	Coluna 1*	Coluna 2*	Coluna 3*	Coluna 4*
Tempo de Ruptura (min)	540	780	1020	1080
Tempo de Saturação (min)	1140	2340	1800	2640
Massa de meio filtrante (g)	6,85	4,52	5,66	5,63
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.min)	0,0054	0,0027	0,0025	0,0010
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.dia)	7,70	3,90	3,71	1,45
Taxa de Absorbância até a saturação (% / g.dia)	17,46	12,93	13,12	8,76

* Material constituinte de acordo com Tabela 5.1 e Figura 6.2

** Até o ponto de ruptura

Conclui-se dessa forma que para as substâncias presentes comprimento de onda 410 nm o material que apresentou melhor desempenho, assim como para o teste de colunas em 300 nm, foi a mistura areia e carvão vegetal ativado, seguido por areia e vermiculita, areia e carvão vegetal não ativado e por fim apenas a areia.

6.3 RSSCT para λ 460 nm

Assim como o comprimento de onda de 410 nm o espectrofotômetro para λ 460 nm representa a presença de substâncias húmicas (SHs) na amostra analisada. Precisamente, esse comprimento de onda corresponde à presença de β -naftol na matriz avaliada (SENESI *et al.*, 1991). Essa substância é utilizada como corante e é responsável pela fluorescência de SHs no comprimento de onda 460 nm (BOOTH *et al.*, 2000). A partir da Figura 6.3 podem-se observar as curvas de ruptura para o comprimento de onda de 460 nm obtidas nos RSSCT.

Capacidade de adsorção em leito fixo - Teste de colunas em pequena escala - Comprimento de onda λ = 460 nm

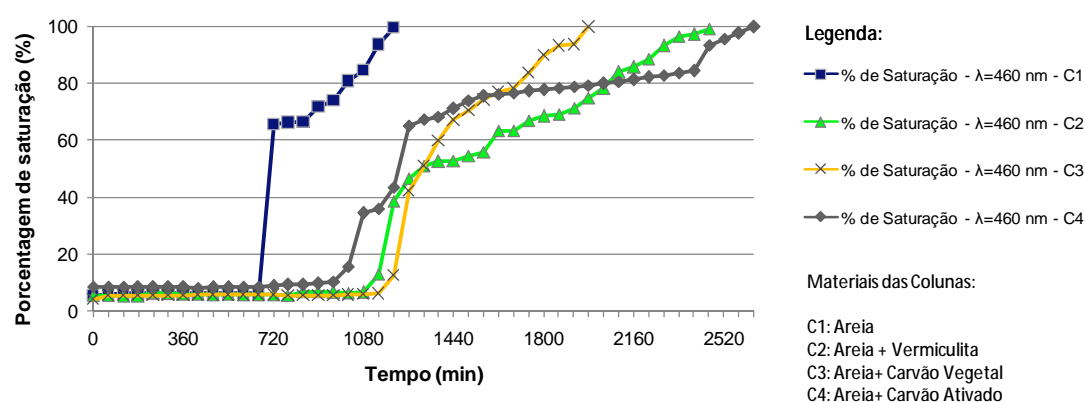


Figura 6.3 - Ensaios de adsorção em leito fixo para λ 460 nm com alimentação contínua de efluente doméstico tratado

Ao comparar-se a morfologia das curvas para substâncias detectadas no comprimento de onda λ 460 nm, percebe-se grande diferença do comportamento da coluna 4 em relação aos outros dois ensaios realizados (λ 300 nm e λ 410 nm). Observa-se que a curva de transpasse para esse material (areia +carvão vegetal ativado), quando analisada para o comprimento de onda 460 nm apresenta uma conformação mais fechada, se comparada ao mesmo material para o λ 300 nm e λ 410 nm, indicando que para as substâncias encontradas nesse comprimento de onda, o *breakthrough* ocorre mais rápido em relação à mesma coluna para os outros comprimentos de onda amostrados. Destaca-se o ganho de rendimento em relação ao *breakthrough* da coluna 2 (areia+vermiculita) quando submetido às substâncias encontradas em λ 460 nm se comparado com os demais comprimentos de onda testados. As colunas 1 e 3 tiveram comportamento semelhante aos outros testes mostrados anteriormente. A Tabela 6.3 apresenta o resultado para o teste em λ 460 nm.

Tabela 6.3 –Capacidade de adsorção das colunas de polimento para λ de 460 nm a partir dos ensaios realizados com diferentes meios filtrantes

Parâmetro	Coluna 1*	Coluna 2*	Coluna 3*	Coluna 4*
Tempo de Ruptura (min)	780	1140	1200	1020
Tempo de Saturação (min)	1260	2460	1980	2640
Massa de meio filtrante (g)	6,85	4,52	5,66	5,63
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.min)	0,017	0,011	0,009	0,0123
Taxa de Absorbância até a ruptura (% / g.dia)	24,64	16,35	13,98	17,78
Taxa de Absorbância até a saturação (% / g.dia)	15,74	12,23	12,29	8,85

* Material constituinte de acordo com Tabela 5.1 e Figura 6.3

** Até o ponto de ruptura

Conclui-se dessa forma que para as substâncias presentes no comprimento de onda 460 nm o material que apresentou maior tempo de se serviço até a saturação foi a mistura areia e carvão vegetal ativado. Entretanto, a coluna que apresentou o ponto de ruptura mais distante do início da operação foi a mistura de areia e carvão vegetal não ativado.

6.4 Verificação dos microcontaminantes no RSSCT

Para verificar a concentração dos microcontaminantes durante o RSSCT foram feitas coletas no tempo 120 minutos e no final do teste de cada coluna. A Tabela 6.4 mostra quais microcontaminantes foram detectados no efluente da ETE (afluente do sistema) e as suas respectivas concentrações na entrada e saída das colunas.

Tabela 6.4 – Microcontaminantes detectados nos *RSSCT* e respectivas concentrações afluentes e efluentes

Ponto/tempo de amostragem	IBP (ng/L)	GFB (ng/L)	E1 (ng/L)	E2 (ng/L)	EE2 (ng/L)
Afluente – 120 min	56,9	36,0	39,0	39,3	39,2
Coluna 1 – 120 min	10,0	13,8	27,6	13,0	<LQM
Coluna 2 - 120 min	42,5	11,2	22,8	13,8	24,0
Coluna 3 – 120 min	7,0	10,7	10,6	<LQM	<LQM
Coluna 4 – 120 min	< LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Coluna 1 – 1260 min	35,2	41,5	82,2	84,1	63,4
Coluna 2 – 2460 min	92,5	47,3	121,6	55,8	51,6
Coluna 3 – 1980 min	113,7	144,9	21,2	22,6	<LQM
Coluna 4 – 2640 min	52,1	43,7	24,6	28,3	21,6

LDM= limite de detecção do método; LQM = limite de quantificação do método – Ver Tabela 4.4

Observa-se na Tabela 6.4, que dentre os microcontaminantes alvo dessa pesquisa, foram detectados para o *RSSCT* apenas os hormônios (E1, E2 e EE2), o antilipêmico genfibrozila e o anti inflamatório ibuprofeno, diferente do observado no efluente tratado da ETE durante as coletas feitas para as colunas em grande escala. Essa diferença provavelmente ocorreu, pois, nos dias anteriores à coleta e no dia da coleta do efluente para a realização dos testes, a região onde a ETE está instalada passou por um longo período chuvoso, diluindo o efluente e diminuindo a concentração dos microcontaminantes presentes nas amostras, sendo esses não detectados pelos métodos de cromatografia aplicados, mesmo com reforço de concentração aplicado antes do teste.

As Figuras 6.4 a 6.8 mostram para cada microcontaminante detectado a concentração no início e no final do teste de coluna em pequena escala. A linha em destaque nas figuras é a concentração do microcontaminante detectada no afluente do sistema dessa forma pode-se analisar a saturação das colunas ao final do *RSSCT*.

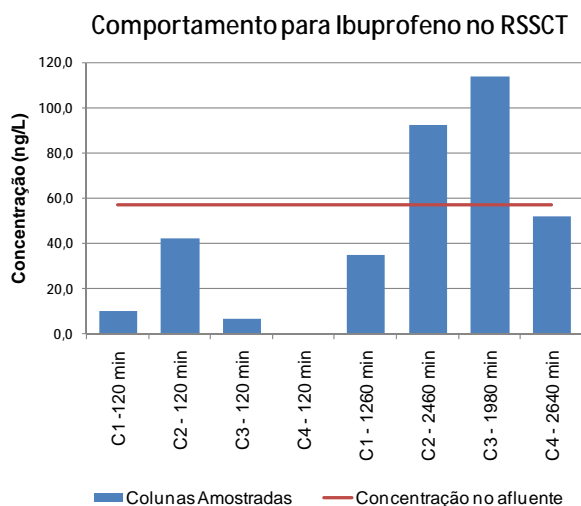


Figura 6.4 – Teste RSSCT - Ibuprofeno

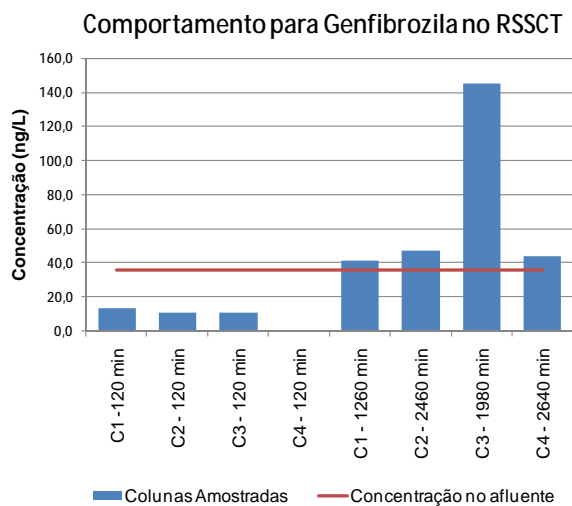


Figura 6.5 - Teste RSSCT - Genfibrozila

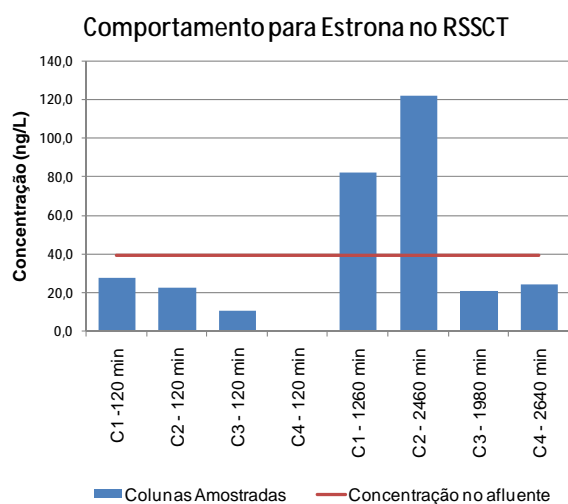


Figura 6.6 - Teste RSSCT – E1

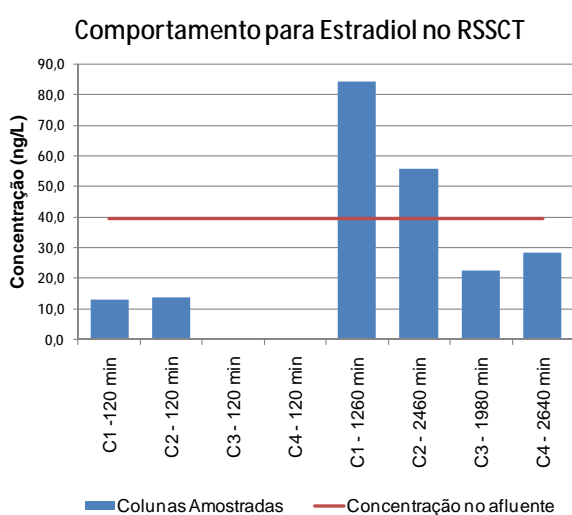


Figura 6.7 - Teste RSSCT – E2

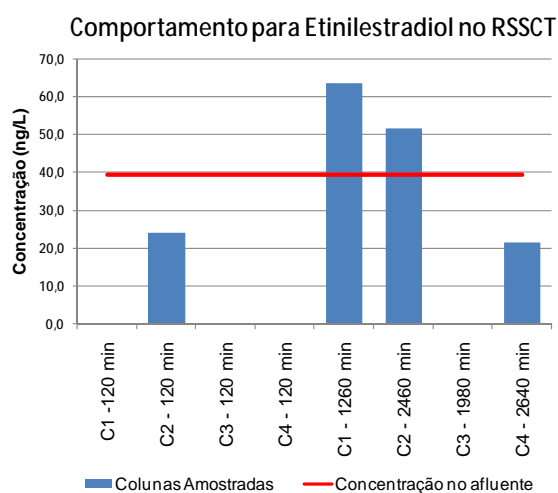


Figura 6.8 - Teste RSSCT – EE2

Em relação ao microcontaminantes analisados os resultados para os testes de coluna em pequena escala mostraram que apenas para o fármaco genfibrozila o tempo de análise verificado para saturação dos meios filtrantes testados nos comprimentos de onda 300, 410 e 460, foi o suficiente para afirmar que as colunas também saturaram para a remoção desse fármaco. Como não foi feita uma análise pontual dessa substância durante a operação das colunas em pequena escala não foi possível aferir com exatidão o tempo de saturação do meio para a genfibrozila. Para o ibuprofeno, o tempo analisado foi insuficiente para saturar os meios das colunas 1 e 4. O mesmo ocorre com os hormônios E1, E2 e EE2, contudo, para as colunas 3 e 4.

Esses resultados mostram que para remoção dessas substâncias as colunas mencionadas ainda possuíam tempo de serviço, sendo possível concluir que o tempo de saturação do leito fixo tanto para a genfibrozila quanto para as substâncias aferidas nos comprimentos de onda 300, 410 e 460 são diferentes quando analisados sob o aspecto de remoção do ibuprofeno e dos hormônios detectados na matriz.

Apreende-se dos resultados que o comportamento dos meios fixos testados é variado quando analisados sob a perspectiva de saturação para diferentes substâncias. Observa-se que um meio pode saturar para uma substância, mas, continuar ativo para promover a remoção de outra. Isso ocorre principalmente devido a conformação química dessas substâncias e a forma com que ela é absorvida/adsorvida pelo meio filtrante.

Características como o tamanho da espécie do adsorvato e sua polaridade influenciam de forma direta no nível de remoção dos microcontaminantes nos meios filtrantes. A polaridade do adsorvato define a afinidade de uma espécie para o solvente ou para o adsorvente a qual está submetida (DOMINGUES, 2005). Outro fator que influencia na diferença de remoção entre as colunas é a natureza físico-química do adsorvente. Esse é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). Em relação aos microcontaminantes observa-se uma variação estrutural e composição elementar das substâncias muito variadas o que influencia de maneira direta nas taxas de remoção durante o tratamento (CIRJA et al., 2008). Dessa forma, como a natureza química dos microcontaminantes detectados nas amostras para realização do RSSCT é muito distinta entre si, justifica-se a diferença entre os tempos de saturação das colunas testadas. Além disso a diferente afinidade com o adsorvente justifica a disparidade de saturação dos meios de uma substância para outra.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados nos Capítulos 5 e 6 deste trabalho foi possível tecer algumas conclusões a respeito das condições do efluente tratado pela maior ETE da cidade de Belo Horizonte em relação aos microcontaminantes alvo desta pesquisa. Ademais, foi possível também avaliar as condições de degradabilidade desses compostos em unidade de polimento, fabricadas para promover a menores custos e complexidade de operação a remoção dessas substâncias do efluente doméstico tratado por ETE municipais. Sendo assim, além das conclusões parciais já apresentadas ao longo dos capítulos 5 e 6, a seguir serão expostas as conclusões gerais, atreladas aos objetivos específicos deste trabalho.

- Foram avaliadas três classes diferentes de microcontaminantes no efluente tratado da ETE Arrudas. São elas: os Desreguladores Endócrinos (estrogênios e xenostrogênios), os Anti-inflamatórios e os Antilipêmicos. Em um total de 11 substâncias verificadas, foram encontradas 10 no efluente tratado da estação de tratamento de esgoto de Belo Horizonte. Dentre as 10 substâncias a com maior frequência de detecção (90%) foi o Ibuprofeno, provavelmente pela dificuldade de degradação no sistema devido sua complexa composição química (ERBA *et al.*, 2012). Os Estrogênios tiveram baixa frequência de detecção, com variações de 25% para o E2 até 35% para o EE2. A baixa detecção do E1, E2 e do EE2 no efluente tratado pode ter ocorrido devido à degradação parcial desses estrogênios ao longo do sistema de tratamento da ETE Arrudas, o mesmo ocorre para o nonilfenol, que foi o único dos compostos monitorados, não detectados na matriz estudada. O octilfenol também devido a elevada potencialidade de degradação (sorção nos sólidos do tratamento) foi detectado em apenas 10% dos eventos de amostra. Para o antilipêmico genfibrozila, a frequência de detecção foi de 80%, enquanto para os anti-inflamatórios paracetamol, diclofenaco e naproxeno apareceram em 55%, 85% e 25% das amostras respectivamente. Observou-se que as condições de amostragem, as condições operacionais, as diferentes tecnologias empregadas nas estações de tratamento de esgoto e o nível de consumo de alguns microcontaminantes por determinadas populações afetam diretamente no nível de detecção dessas substâncias nos efluentes tratados. Além disso características químicas e físicas dessas substâncias são determinantes para uma maior ou menor recorrência ao final do tratamento.

- Em relação ao desempenho da unidade de polimento proposta para remover os fármacos e DE encontrados no efluente tratado da ETE Arrudas, podemos apreender dos resultados que, dentre as classes de substâncias avaliadas os estrogênios foram os que possuíram maior nível de remoção. Esse fato pode ser explicado pela característica de elevada biodegradabilidade desses compostos, que possuem coeficiente de degradabilidade elevado. Para os estrogênios o TDH diferenciado entre as fases de operação da coluna de polimento e os meios filtrantes, não fizeram diferença em relação ao nível de remoção desses compostos.
- Para os xenostrogênios observou-se que o octilfenol não foi removido na unidade proposta. Sendo que nem para a Fase I nem para a Fase II as colunas de polimentos promoveram a remoção eficiente dessa substância do efluente tratado da ETE avaliada. Justifica-se a ineficiente remoção do octilfenol sistema de polimento proposto pela sua baixa degradabilidade. Para o bisfenol A pode concluir-se que houve uma moderada remoção dessa substância nas colunas de polimento (28% a 53% considerando as duas fases). Constatou-se também que os meios filtrantes comportaram de forma semelhante no que tange a remoção do BPA no sistema de polimento, sendo que para remoção desse composto não houve diferença na adição de materiais adsorventes à areia nos meios filtrantes. O mesmo ocorre ao analisarmos sob o ponto de vista da operação. Apesar de apresentar tendência de maior remoção em TDH mais baixo, não houve diferença estatística no tratamento do bisfenol A entre uma fase e outra do experimento, deixando claro que o TDH não influenciou na remoção dessa substância nas colunas de polimento.
- Para os anti-inflamatórios, no caso do naproxeno não foram detectadas concentrações em nenhuma amostra das colunas, tanto para a Fase I quanto para a Fase II de operação do sistema. Assim pode-se concluir que, para as quatro colunas, o índice de remoção foi de 100% desse fármaco, independente do material e taxa de aplicação hidráulica. Para o fármaco Ibuprofeno percebeu-se um nível de remoção moderado-fraco (22% a 39% considerando as duas fases). Para esse composto não foi encontrada diferença entre as fases de operação no que tange o seu nível de remoção, indicando que o TDH não influenciou na diferença de remoção do IBP das colunas de polimento. Dentre as substâncias avaliadas foi o único que apresentou diferença entre as colunas de polimento, constatada na Fase II, indicando que a adição de carvão vegetal não ativo e carvão vegetal ativo fizeram com que o potencial de remoção do composto fosse aumentado nas colunas.

- Para o fármaco diclofenaco, o TDH interferiu no nível de remoção das colunas, diferente do ocorrido para o paracetamol. Em ambos os casos o meio filtrante não foi fator interveniente do nível de remoção das substâncias nas colunas de polimento. Assim como para o paracetamol, a remoção da genfibrozila é afetada pelo TDH do sistema e o meio filtrante não é fator de interferência.
- Observou-se a partir dos resultados que na maioria dos casos nenhuma das colunas se destacou em relação à outra para a remoção dos microcontaminantes. Mostrando que nas condições em que foram operadas, a quantidade de material adsorvente adicionado foi insuficiente para causar ganho na eficiência no que tange o tratamento dos microcontaminantes. Observa-se também que houve a ação de microrganismos na degradação dos microcontaminantes, o que justifica a equidade de remoção dessas substâncias nas colunas de polimento com diferentes materiais adsorventes, evidenciando que mais de um mecanismo foi fundamental para remover os microcontaminantes no sistema de polimento proposto.
- Sobre os resultados dos testes de coluna em pequena escala, concluiu-se que o comportamento dos meios fixos testados é variado quando analisados sob a perspectiva de saturação para diferentes substâncias. Observou-se que um meio pode saturar para uma substância, mas, continuar ativo para promover a remoção de outra. O resultado dos testes apontou um melhor desempenho para as colunas de carvão vegetal ativado, quando analisadas sob o aspecto de remoção das substâncias encontradas nos comprimentos de onda 300, 410 e 460. Contudo, essa tendência não foi observada no experimento para as colunas em grande escala quando a análise foi feita sob o aspecto de remoção dos microcontaminantes.

8 RECOMENDAÇÕES

- A avaliação por amostragem composta faz-se necessária tanto no efluente bruto quanto no efluente tratado da ETE avaliada. Assim poder-se-á, junto a um histograma de vazões, saber o comportamento e o aporte dos microcontaminantes na estação, elaborar um panorama de variação dos contaminantes ao longo dos dias e por fim elaborar um diagnóstico preciso a respeito da remoção de fármacos e de DE na ETE. Assim será possível tomar uma decisão acertada quanto à necessidade de remoção dos microcontaminantes do efluente tratado, e qual a melhor tecnologia a ser empregada para tal fim.
- Sabe-se que a remoção por biodegradação na unidade de polimento proposta foi fator fundamental para atingir o nível de remoção de determinados fármacos do efluente tratado da ETE Arrudas. Dessa forma recomenda-se avaliar e distinguir quais os microrganismos presentes nos biofilmes formados nas colunas de polimento, para propiciar a estes organismos condições favoráveis ao crescimento com o intuito de aumentar a eficiência de remoção dos microcontaminantes em unidades semelhantes a esta proposta.
- Em muitos casos a areia se mostrou ineficiente para promover a remoção dos microcontaminantes nas colunas de polimento propostas. Dessa forma recomenda-se a utilização de outro material base para ser misturado aos materiais adsorventes ou aumentar a proporção do materiais adsorventes a própria areia. A escolha de um novo material base deve-se embasar principalmente em área superficial específica disponível e capacidade de filtração. Para determinar a melhor proporção do material adsorvente à areia devem-se fazer testes de bancada semelhantes aos desenvolvidos nesse trabalho e a partir dos resultados avaliarem qual a melhor proporção de material adsorvente a ser adicionado à areia, visando sempre uma unidade de custo reduzido e operação simplificada.
- Observou-se ainda um atraso da legislação brasileira em relação a outros países no que tange o monitoramento e distinção dos fármacos e DE em relação ao lançamento de efluentes tratados provenientes de estações de tratamento de esgotos domésticos. Recomenda-se avaliar a necessidade de um início de processo de identificação e quantificação dos fármacos e DE nas principais ETEs do país, com diferentes tecnologias de tratamento para embasar decisões futuras a serem tomadas a respeito da regulação desses contaminantes.

9 REFERÊNCIAS

AHEL M., GIGER W., KOCH M.; Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment- I. Occurrence and transformation in sewage treatment.; *Water Res*; 28; 1131-1142; 1994.

AKIN, L. et al. The endocrine disruptor bisphenol A may play a role in the aetiopathogenesis of polycystic ovary syndrome in adolescent girls. *Acta paediatrica (Oslo, Norway : 1992)*, v. 104, n. 4, p. e171–e177, 2015.

ALVES, C.; FLORES, L. C.; CERQUEIRA, T. S.; TORALLES, M. B. P. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. *Caderno de Saúde Publica*, v. 23, n. 5, p. 1005–1014, 2007

ALVES Dilson Neander Botelho. *Remoção de Ferro em água de irrigação através de filtração em areia e zeolita*. 2008. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2008.

AL-RIFAI, J. H.; GABELISH, C. L.; SCHÄFER, A. I. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*, v. 69, n. 5, p. 803–815, 2007.

AMÉRICO, J. H. P. et al. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. *RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, n. 2010, p. 61–67, 2012.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Eng Sanit ...*, p. 187–204, 2013.

AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos - MS. *Quimica Nova*, v. 31, n. 6, p. 1324–1329, 2008.

BALEST, L. et al. Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 41, n. 3, p. 288–294, 2008.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. New York: Taylor & Francis. 497 pp. 2005.

BARNES, K. K. et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *Science of The Total Environment*, v. 402, n. 2, p. 192–200, 2008.

BARTELT-HUNT, S. L. et al. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 3, p. 786–791, 2009.

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011a-b.

BENFENATI, E. et al. Emerging organic contaminants in leachates from industrial waste landfills and industrial effluent. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 757–765, 2003.

BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process*. 1st ed. *Lewis Publishers*. 2003.

BLAIR, B. et al. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 134, p. 395–401, 2015.

BLECHARZ-KLIN, K. et al. Paracetamol – Effect of early exposure on neurotransmission, spatial memory and motor performance in rats. *Behavioural Brain Research*, v. 323, p. 162–171, 2017.

BOEHLER, M. et al. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.*, v. 66, p. 2115, 2012.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 238, n. 1-3, p. 229–246, 2009.

BONFIM, M. R. et al. Treatment of dyslipidemia with statins and physical exercises: recent findings of skeletal muscle responses. *Arquivos brasileiros de cardiologia*, v. 104, n. 4, p. 324–31, 2015.

BOOTH, G. et al. Dyes, General Survey. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., p. 479. 2000.

BRADY, R. D.. Activated Carbon Processes. In: *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 377-416. 1997

BRANDT, Emanuel Manfred Freire. *Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)* 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

BRANDT, E. M. F. et al. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 718–726, 2013.

BRANDT, Joyce Zalotti. *Exposição in útero ao desregulador endócrino bisfenol a e ao agente quimiopreventivo indol-3- carbinol: efeitos sobre a morfogênese e a suscetibilidade à carcinogênese prostática* 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Geral e Aplicada), Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2013.

BRUICE, P.Y. Organic Chemistry, vol. 1, 4^oed, Pearson Education, p.747, 2006.

CAJTHAML, T.; KRESINOVA, Z.; SVOBODOVA, K; SIGLER, K.; REZANKA, T. Microbial transformation of synthetic estrogen 17 alpha-ethynylestradiol. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 12, p. 3325-3335, 2009.

CANADA (1999) Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list assessment report, “nonylphenol and its ethoxylates”; 1999.

CAMACHO-MUÑOZ, D. et al. Effectiveness of Conventional and Low-Cost Wastewater Treatments in the Removal of Pharmaceutically Active Compounds. *Water, Air, {&} Soil Pollution*, v. 223, n. 5, p. 2611–2621, 2012.

- CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, v. 38, n. 12, p. 2918–2926, 2004.
- CARLSEN, E., GIWERCMAN, A., KEIDING, N., SKAKKEBAEK, N. E. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *British Medical Journal*, v. 305, n. 6854, p. 609–613, 1992.
- CELIZ, M. D.; TSO, J.; AGA, D. S. Pharmaceutical Metabolites in the Environment : Analytical Challenges and Ecological Risks. *Environmental Toxicology*, v. 28, n. 12, p. 2473–2484, 2009.
- CHAHADE, W. H.; DALVA, R.; GIORGI, N.; SZAJUBOK, J. C. M. Antiinflamatórios não hormonais. *Einstein*, v. 6, n. Supl 1, p. 166–174, 2008.
- CHAVES, Kélen Siqueira. *Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A, β -estradiol, 17-etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul*. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2016.
- CHEN, J. et al. Developmental bisphenol A exposure impairs sperm function and reproduction in zebrafish. *Chemosphere*, v. 169, p. 262–270, 2017.
- CHEN, M. et al. Association of exposure to phenols and idiopathic male infertility. *Journal of Hazardous Materials*, v. 250, p. 115–121, 2013.
- CHOI, K. et al. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of the Total Environment*, v. 405, n. 1–3, p. 120–128, 2008.
- CIRJA, M. et al. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Environmental Science and Biotechnology*. 2008.
- CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 39, p. 4797–4807, 2005

Comissão das Comunidades Europeias, —Aplicação da Estratégia Comunitária em Matéria de Desreguladores Endócrinos – Substâncias Suspeitas de Interferir com os Sistemas Hormonais dos Seres Humanos e dos Animais, Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu, Relatório de Progresso, COM 262, 2001.

Commission of the European Communities, —On Implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a Range of Substances Suspected of Interfering with the Hormone Systems of Humans and Wildlife, COM (1999) 706, SEC 1372, 2004.

COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1325–1333, 2001.

DAVENPORT R. Micropollutant removal in sewage treatment plants: UK experience. In: *1st UK-Brazil workshop on sustainable wastewater treatment*, n.1., Minas Gerais., Belo Horizonte., 2016.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.

DEL-MAZO, J. et al. Endocrine disruptors, gene deregulation and male germ cell tumors. *The International journal of developmental biology*, v. 57, n. 2-4, p. 225–39, 2013.

DIAS FILHO, N. L. et al. Remoção de antibióticos em meio aquoso usando carvão ativado preparado a partir de casca de coco da baía. *Sociedade brasileira de Química*, v. 35, n. 1, p. 2010, 2010.

DIAS, Raissa Vitareli Assunção. *Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol* 2014. 158 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

DÍAZ-TORRES, E.; GIBSON, R.; GONZÁLEZ-FARÍAS, F.; ZARCO-ARISTA, A. E.; MAZARI-HIRIART, M. Endocrine Disruptors in the Xochimilco Wetland, Mexico City. *Water Air Soil Pollut*, v. 224, p. 1-11, 2013.

DI CARRO, M.; SCAPOLLA, C.; LISCIO, C.; MAGI, E. Development of a fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of endocrinedisrupting compounds in waters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 398, n. 2, p. 1025-34, 2010.

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOUGHERTY, J. A. et al. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of environmental quality*, v. 39, n. 4, p. 1173–1180, 2010.

DURHAN, E. J. et al. Identification of metabolites of trenbolone acetate in androgenic runoff from a beef feedlot. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n. SUPPL.1, p. 65–68, 2006.

DUSSAULT, È. B. et al. Bioaccumulation of the synthetic hormone 17 α -ethinylestradiol in the benthic invertebrates Chironomus tentans and Hyalella azteca. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72, n. 6, p. 1635–1641, 2009.

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

ESCOLÀ CASAS, M.; BESTER, K. Can those organic micro-pollutants that are recalcitrant in activated sludge treatment be removed from wastewater by biofilm reactors (slow sand filters)? *Science of the Total Environment*, v. 506-507, p. 315–322, 2015.

FALÂS, P. et al. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*, v. 46, n. 4, p. 1167–1175, 2012.

FELDMAN, D.; TOKES, L.; STATHIS, P. A.; MILLER, S. C.; KURZ, W.; HARVEY, D. Identification of 17 β -estradiol as the estrogenic substance in *Saccharomyces cerevisiae*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 81, p. 4722-4726, 1984.

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

FERNANDEZ, M. P.; IKONOMOU, M. G.; BUCHANAN, I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of the Total Environment*, v. 373, n. 1, p. 250–269, 2007.

FERNANDEZ-FONTAINA, E. et al. Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*, v. 46, n. 16, p. 5434–5444, 2012.

FERREIRA, A. P. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants : environmental complications. *Acta Scientiarum*. p. 307–316, 2013.

FERREIRA, M. G. M. *Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂*. Tese de doutorado. Pós- Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2008.

FIORUCCI, A. R.. BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. *Química nova na escola*, n. 22, p. 10-16, 2005.

FORREZ, I. et al. Biological removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in an aerated nitrifying fixed bed reactor during ammonium starvation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 1, p. 119–125, 2009.

FRAM, M. S.; BELITZ, K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 18, p. 3409–3417, 2011.

FROEHNER, S. et al. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 216, n. 1-4, p. 463–471, 2011.

GABET-GIRAUD, V. et al. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 19, p. 4257–4269, 2010.

GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Comparative assessment of phthalate removal and risk in biological wastewater treatment systems of developing countries and small communities. *Science of the Total Environment*, v. 569-570, p. 661–671, 2016.

GERRITY, D. et al. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Research*, v. 45, n. 5, p. 2155–2165, 2011.

GHISELLI, Gislaine. *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 Pessoas (PFHP)*. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. *Química Nova*, v.30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOMES, R. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Fate of Conjugated Natural and Synthetic Steroid Estrogens in Crude Sewage and Activated Sludge Batch Studies. *Environmental Science and Technology*, v. 43, p. 3612-3618, 2009.

GRACIA-LOR, E. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, v. 87, n. 5, p. 453–462, 2012.

GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, v. 111, p. 297–317, 2017.

GROVER, D. P. et al. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2-3, p. 1005–1011, 2011.

GUO, W.; NGO, H.-H.; VIGNESWARAN, S. Enhancement of Membrane Processes with Attached Growth Media. *Membrane Technology and Environmental Applications*. p. 603–634. 2012.

GURR, C. J.; REINHARD, M. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 9, p. 2872-2876, 2006.

HENRIQUES, Marta Luísa Guerreiro dos Santos. *Hormonas naturais e de síntese, bisfenol a, octilfenol e nonilfenol em águas para consumo humano: optimização do método de análise por spe-lc-esi-ms/ms* 2008. 158 f. Dissertação (Mestrado em Controle da qualidade e toxicologia dos alimentos), Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

HERNÁNDEZ-LEAL, L. et al. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, v. 45, n. 9, p. 2887–2896, 2011.

HESS-WILSON, J. K.; KNUDSEN, K. E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Letters*, v. 241, p. 1–12, 2006.

HIRANO, M.; ISHIBASHI, H.; KIM, J-W.; MATSUMURA, N.; ARIZONO, K. Effects of environmentally relevant concentrations of nonylphenol on growth and 20-hydroxyecdysone levels in mysid crustacean, *Americamysis bahia*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, v. 149, p. 368–373, 2009.

IBÁÑEZ, M.; GRACIA-LOR, E.; BIJLSMA, L.; MORALES, E.; PASTOR, L.; HERNÁNDEZ, F.; Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of Hazardous Materials*, v 260, p. 389–398, 2013.

JELIĆ, A. et al. *Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment*. In: GUASCH, H.; GINEBREDÀ, A.; GEISZINGER, A. (Org.). *Emerging and Priority Pollutants in Rivers: Bringing Science into River Management Plans*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg p. 1–23, 2012.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal*, v. 110, p. 292–300, 2013.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. Critical Reviews. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 401–427, 2005.

JOSS, A. et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1686–1696, 2006.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, A.; ALDA, M. L.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the Total Environment* v. 440, p. 82–94, 2012.

KARNJANAPIBOONWONG, A. *et al.* Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site. *Water, Air, {&} Soil Pollution*, v. 216, n. 1, p. 257–273, 2011.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.

KIM, J.-W. *et al.* Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science*, v. 55, n. 2, p. 249–258, 2009.

KIM, S. D. *et al.* 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.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Elimination of selected pharmaceuticals by biosolids from municipal wastewater treatment plants: importance of modest pH change and degree of mineralization. *Water Science and Technology*, v. 62, n. 5, p. 1084 LP – 1089, 1 set. 2010.

KLEYWEGT, S. *et al.* Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 8, p. 1481–1488, 2011.

KOLPIN, D. *et al.* Pharmaceuticals , Hormones , and Other Organic Wastewater Contaminants in U . S . Streams , 1999-2000 : A National Reconnaissance. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.

KOVALOVA, L. *et al.* Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental Science and Technology*, v. 47, n. 14, p. 7899–7908, 2013a-b.

KRISHNAN, A. V.; STARHIS, P.; PERMUTH, S. F.; TOKES, L.; FELDMAN, D. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, v. 132, p. 2279–2286, 1993.

KÜMMERER, K. Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review. *Chemosphere*, v. 45, n. 6-7, p. 957–969, 2001.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, n. 1, p. 57-75. 2010.

KUNISUE, T. *et al.* Women and Their Association with Endometriosis. *Environmental science & technology* v. 46, n. 8, p. 4624–4632, 2013.

KUSTER, M. *et al.* Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. *Chemosphere*, v. 79, n. 8, p. 880–886, 2010.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution*, v. 163, p. 287-303, 2012.

LEE, S. *et al.* Thyroid hormone disrupting potentials of bisphenol A and its analogues - in vitro comparison study employing rat pituitary (GH3) and thyroid follicular (FRTL-5) cells. *Toxicology in Vitro*, 2017.

LIMA, Lisandra. *Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17β-estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular* 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2014.

LINTELMANN, J. *et al.* Commission on water and soil. Endocrine disruptors in the environment. *Iupac*, v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

LIU, Y. H. *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 135, p. 90–97, 2017.

LIU, Z.-H. *et al.* Removal of natural estrogens and their conjugates in municipal wastewater treatment plants: a critical review. *Environmental science & technology*, v. 49, n. 9, p. 5288–300, 2015.

LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*, 2016

LOOS, R. et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, v. 44, n. 14, p. 4115–4126, 2010.

LUNDSTRÖM, E. et al. Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, n. 7, p. 1612–1619, 2010.

LUO, Y. et al. Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619–641, 2014.

MAENG, S. K. et al. Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. *Water Research*, v. 44, n. 14, p. 4003–4014, 2010.

MAENG, S. K. et al. Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: Batch and column studies. *Water Research*, v. 45, n. 16, p. 4722–4736, 2011.

MALTAIS, D.; ROY, R. L. Effects of nonylphenol and ethinylestradiol on copper redhorse (*Moxostoma hubbsi*), an endangered species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 108, p. 168–178, 2014.

MANICKUM, T.; JOHN, W. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa). *Science of The Total Environment*, v. 468, p. 584–597, 2014.

MARQUES-PINTO, A.; CARVALHO, D. Human infertility: are endocrine disruptors to blame? *Endocrine connections*, v. 2, n. 3, p. R15–29, 2013.

MARTIN, J. et al. Monitoring of pharmaceutically active compounds on the Guadalquivir River basin (Spain): occurrence and risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 7, p. 2042–2049, 2011.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MIERZWA, J.C, AQUINO, S.F. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público In: PÁDUA, V.L. (Org.). *Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, p.44-73. 2009.

MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. *Water Science & Technology*, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.

MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, v. 157, p. 1721-1726, 2009.

MIMEAULT, C. *et al.* The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*. *Aquatic Toxicology*, v. 73, n. 1, p. 44–54, 2005.

MIODOVNIK, A. Environmental Neurotoxins and developing brain. *Mount Sinai Journal of Medicine*, v. 78, p. 58–77, 2011.

MONPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, v. 35 p. 803–814, 2009.

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.

MULDER, M., ANTAKYALI, D., ANTE, S. Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants - General Cost Estimates for the Netherlands based on Implemented Full Scale Post Treatments of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland. *STOWA and Waterboard the Dommel*. Holanda. 2015.

MÜLLER, B. et al. Pharmaceuticals as indicators of sewage-influenced groundwater. *Hydrogeology Journal*, v. 20, n. 6, p. 1117–1129, 2012.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, n. 1, p. 94–100, 2004.

MWH. *Water Treatment: principles and design*. John Wiley and Sons, 2nd edition, USA. 1968p., 2005,

NAJM, I. N. et al. Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review. *Journal (American Water Works Association)*, v. 83, n. 1, p. 65–76, 1991.

NAKADA, N. et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, n. 17, p. 3297–3303, 2006.

NAKADA, N. et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, v. 41, n. 19, p. 4373–4382, 2007.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASSIF M. C., CIMAROSTI H. I., ZAMIN L. L., SALBEGO C. G.; Estrógeno versus isquemia cerebral: hormônio feminino como agente neuroprodutor. *Infarma*, v. 17, p. 57-65, 2005.

NIE, Y. et al. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 9–15, 2012.

NILSSON, E. et al. Environmentally Induced Epigenetic Transgenerational Inheritance of Ovarian Disease. *PLoS ONE*, v. 7, n. 5, p. e36129, 2012.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; GOMES, L. L. Consequências da utilização de métodos de substituição de valores censurados nos resultados das análises de dados de monitoramento ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2011.

ONESIOS, K. M.; BOUWER, E. J. Biological removal of pharmaceuticals and personal care products during laboratory soil aquifer treatment simulation with different primary substrate concentrations. *Water Research*, v. 46, n. 7, p. 2365–2375, 2012.

PAREDES, L. et al. Science of the Total Environment Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon bio filtration systems. *Science of the Total Environment*, The, v. 551-552, p. 640–648, 2016.

PATRIGNANI, P. et al. Low-dose aspirin acetylates cyclooxygenase-1 in human colorectal mucosa: implications for the chemoprevention of colorectal cancer. *Clinical pharmacology and therapeutics*. 2017.

PENG, X. et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment*, v. 397, n. 1, p. 158–166, 2008.

PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.

PHU Nancy. *Evaluating Pilot Scale Slow Sand Filtration Columns to Effectively Remove Emerging Contaminants in Recycled Water*. 2016. 117 f. Thesis (Master of Science) Environmental Sciences University of California, Riverside, EUA, 2016

PINTO, P. I. S.; ESTÊVÃO, M. D.; POWER, D. M. Effects of estrogens and estrogenic disrupting compounds on fish mineralized tissues. *Marine Drugs*, v. 12, n. 8, p. 4474–4494, 2014.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T.; *Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos*, 1ª ed., ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, cap. 6 e 7. 2006,

POSTIGO, C. et al. Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Hydrology*, v. 383, n. 1, p. 83–92, 2010.

POTHITOU, P.; VOUTSA, D. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere*, v. 73, n. 11, p. 1716–1723, 2008.

PRUDEN, A. *et al.* Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 23, p. 7445–7450, 2006.

QUARESMA, Amanda de Vasconcelos. *Monitoramento de microcontaminantes orgânicos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa e elementos inorgânicos por fluorescência de raios-X por reflexão total nas águas da bacia do rio Doce* 2014. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2014.

QUEIROZ, Fernanda Barbosa de. *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*. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 1072-1079, 2009.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

REIS FILHO, R. W.; DE ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. *Quimica Nova*, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

REN, L.; MARQUARDT, M. A.; LECH, J. J. Estrogenic effects of nonylphenol on pS2, ER and MUC1 gene expression in human breast cancer cells-MCF-7. *Chemico-Biological Interactions*, v. 104, n. 1, p. 55–64, 1997.

REUNGOAT, J., ESCHER, B. I., MACOVA, M., & KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water research*, 45(9), 2751-2762. 2011.

RIBEIRO, A. R.; CARVALHO, M. F.; AFONSO, C. M. M; TIRITAN, M. E.; CASTRO, P. M. L. Microbial degradation of 17-estradiol and 17-ethynylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method. *Journal of Environmental Science and Health – Part B – Pesticides, food contaminants and agricultural wastes*, v. 5, n. 4, p. 265-273, 2010.

RIVAS-RIVERA, N. et al. Screening of endocrine disruption activity in sediments from the Uruguay River. *Ecotoxicology*, v. 23, n. 6, p. 1137–1142, 2014.

ROBERTS, J. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 1625–1637, 2016.

ROGERS, H. R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment*, v. 185, p. 3-26, 1996.

RÖHRICHT, M. et al. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 37, n. 8, p. 638–641, 2009.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SABINO, C. V. S.; LAGE, L. V.; ALMEIDA, K. C. B. Uso de métodos estatísticos robustos na análise ambiental. *Engenharia Sanitária Ambiental*. Edição Especial., v. 1, n. 1, p. 87–94, 2014.

SALGADO, R. et al. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 19, n. 5, p. 1818–1827, 2012.

SAMARAS, V. G. et al. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244, p. 259–267, 2013.

SANSON, A. L. et al. Equipamento de baixo custo para extração em fase sólida em amostras aquosas de grande volume utilizando pressão positiva de n₂. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 150–152, 2014.

SANTOS, J. L. et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 1509–1516, 2009.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; 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. 45-95, 2010.

SANTOS, L. O. *Estudo comparativo entre as técnicas de voltametria em pulso diferencial, espectrofotometria no ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência como metodologias analíticas no doseamento da substância química Paracetamol*. 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária)- Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2003.

SCHÄFER, A. I. et al. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, n. 1-2, p. 100–117, 2011.

SCHULZ, I. Tratamento das Dislipidemias – Como e Quando Indicar a Combinação de Medicamentos Hipolipemiantes. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabolismo*, v. 50, n. 2, p. 344–359, 2006.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, v. 68, p. 141-150, 2004.

SENESI, N. et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, v. 152, n. 4, p. 259–270, 1991.

SERVOS, M. R. et al. Distribution of estrogens, 17 α -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 336, n. 1-3, p. 155–170, 2005.

SIEGRIST, H. et al. *Fate of EDCS In: Wastewater treatment and eu perspective on edc regulation*. Proceedings of the Water Environment Federation, v. 2005, n. 13, 2005.

SILVA, Francisco Francimar da Fonseca. *Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero dunas-barreiras e nos esgotos de Natal/RN* 2015. 56 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Sanitária e Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Centro de Tecnologia Universidade Federal do Rio Grande do Norte., Natal, RN, 2015.

SNOEYINK, V. SUMMERS, R, S. Adsorption of organic compounds. *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, p. 13.1-13.76, 1990.

SNYDER, S. et al. Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 5, p. 449–469, 2003.

SOARES, A. et al. Biodegradation of nonylphenol in a continuous bioreactor at low temperatures and effects on the microbial population. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 69, n. 5, p. 597–606, 2006.

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.

SOUZA, Raquel Cardoso de. *Avaliação da remoção de amoxicilina e cefalexina da urina humana por oxidação avançada (h₂o₂/uv) com vistas ao saneamento ecológico*. 2013. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

SPONGBERG, A. L. et al. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, v. 45, n. 20, p. 6709–6717, 2011.

STASINAKIS, A. S. et al. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*, v. 463, p. 1067–1075, 2013.

STASINAKIS, A. S. et al. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 19, n. 5, p. 1574–1583, 2012.

STENSTROM, M. K.; CARDINAL, L.; LIBRA, J. Treatment of hazardous substances in wastewater treatment plants. *Environmental Progress*, v. 8, n. 2, p. 107–112, maio 1989.

STEPIEN, D. K. et al. Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. *Science of The Total Environment*, v. 458, p. 150–159, 2013.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 135–141, 1999.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, p. 125–138, 2008.

SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3214–3224, 2010.

SUGIURA-OGASAWARA, M. et al. Exposure to bisphenol A is associated with recurrent miscarriage. *Human Reproduction*, v. 20, n. 8, p. 2325–2329, 2005.

SUI, Q. *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 417–426, 2010.

SUMPTER J. P., JOHNSON A. C.; Lessons learned from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment.; *Environ. Sci. Technol.*; 39; 4321-4332; 2005

SUMPTER, J. P. *Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution.* *Green and Sustainable Pharmacy*, K. Kümmerer, M. Hempel (eds.). 2010

SVENSON, A.; ALLARD, A.; EK, M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Research* , v. 37, n. 18, p. 4433-4443, 2003.

TADKAEW, N. *et al.* Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*, v. 45, n. 8, p. 2439–2451, 2011.

TAN, B. L. L. *et al.* Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 69, n. 4, p. 644–654, 2007.

TEIJON, G. *et al.* Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment*, v. 408, n. 17, p. 3584–3595, 2010.

TER LAAK, T. L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J. L. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 10, p. 3736-3742, 2005.

TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H. JOSS, A. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, v. 38, p. 4075-4084, 2004

TERNES, T.A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing Pharmaceuticals and PERSONAL CARE PRODUCTS in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 15, p. 392A–399A, 2004.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 91–99, 1999.

TEURNEAU, B. *Biodegradation of Nonylphenol Ethoxylates*. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Biotecnologia; Universidade de Lund, Suécia, 2004.

TSUTSUMI, O. Assessment of human contamination of estrogenic endocrine-disrupting chemicals and their risk for human reproduction. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, v. 93, n. 2-5, p. 325-30, 2005.

UNIÃO EUROPEIA (2008) European Parliament and The Council. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Off J Eur Union 2008;L348:84–97.

USEPA. *Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis*. U.S. Environmental Protection Agency, Report EPA/630/R-96/012, Washington D. C., EUA, 1997.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, v. 429, p. 123–155, 2012.

VICHI, S. et al. Glutathione transferase polymorphisms and risk of endometriosis associated with polychlorinated biphenyls exposure in Italian women: A gene-environment interaction. *Fertility and Sterility*, v. 97, n. 5, p. 1143–1151.e3, 2012.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. Londres: IWA Publishing, 2010. 483 p.

VORAPRATEEP, Jutharath. *Robustness of Wilcoxon Signed-Rank Test Against the Assumption of Symmetry* 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado Estatística), Escola de Matemática, Universidade de Birmingham, Birmingham, 2013.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 10, p. 2929–2934, 2011.

WANG, H. et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Research*, v. 41, n. 18, p. 4262–4270, 2007.

XU, L.; JIANG, M.; LI, G. Injection port derivatization following sonication-assisted ion-pair liquid-liquid extraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Analytica Chimica Acta*, v. 666, n. 1-2, p. 45–50, 2010.

YANGALI-QUINTANILLA, V. et al. Nanofiltration vs . reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desalination and Water Treatment*, v. 34, n. November, p. 50–56, 2011.

YING, G. G., WILLIAMS, B., KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International*, v.28, n.3, p.215-226, 2002.

YU Y.; WU L.; Comparison of four extraction methods for the analysis of pharmaceuticals in wastewater. *Journal of Chromatography A*, 1218, 2483-2489, 2011.

ZEARLEY, T. L., & SUMMERS, R. S. Removal of trace organic micropollutants by drinking water biological filters. *Environmental science & technology*, 46(17), 9412-9419. 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quimica Nova*, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 8, p. 2760–2770, 2009.

10 APÊNDICE

Tabela 10.1 – Condições Cromatográficas para o GC-MS

<i>Cromatográfico a Gás</i>	
Parâmetro	Valor
<i>Injetor</i>	
Temperatura do injetor	280 °C
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Tempo de <i>splitless</i>	0,5 min
<i>Forno da Coluna</i>	
Coluna	Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm)
Rampa de temperatura	50°C (1 min), aumento para 100 °C a
<i>Fase Móvel</i>	
Gás de arraste	Hélio
Modo de controle da vazão	Velocidade Linear
Pressão	~ 90,7kPa
Vazão total	37,3mL/min
Vazão na coluna	1,54mL/min
Velocidade linear	45,0 cm/s
Razão de divisão	20
<i>Espectrômetro de Massas</i>	
Fonte de ionização	250 °C
Interface	280 °C
Tempo de corte do solvente	5min
Voltagem do detector	1,3kV
Tempo total de análise	21,33 min

Tabela 10.2 – Estatística descritiva das concentrações dos microcontaminantes investigados nos efluentes das colunas de polimento – FASE I

Ponto de coleta	Estatísticas descritivas	Compostos (ng/L)									
		E1	E2	EE2	BPA	OCT	IBP	PCT	DCF	NPX	GFB
C1	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,5
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,4
	Min/Max	<LD/<LQ	<LD/<LD	<LD/<LD	<LD/16,1	<LQ/<LQ	<LQ/4,6	<LQ/4,0	<LQ/14,1	<LD/<LQ	<LQ/8,0
C2	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ
	Min/Max	<LD/<LQ	<LD/<LD	<LD/<LD	<LD/14,6	<LQ/<LQ	<LQ/5,7	<LQ/3,5	<LQ/13,1	<LD/<LQ	<LQ/9,6
C3	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,1
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ
	Min/Max	<LD/<LQ	<LD/<LQ	<LD/<LQ	<LD/11,9	<LQ/6,7	<LQ/4,7	<LD/3,5	<LQ/14,0	<LD/<LQ	<LQ/7,9
C4	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,3
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	3,5	< LQ	< LD	6,5
	Min/Max	<LD/<LQ	<LD/<LD	<LD/<LD	<LD/18,4	<LQ/<LQ	<LQ/4,9	<LQ/4,1	<LQ/12,9	<LD/<LQ	<LQ/7,7

Estrona (E1); 17 β -estradiol (E2); 17 α -etinilestradiol (EE2); Octilfenol (OCT); bisfenol A (BPA); Ibuprofeno (IBP), o Naproxeno (NPX), Diclofenaco (DCF), Paracetamol (PCT) e Genfibrozila (GFB)

Tabela 10.3 – Estatística descritiva das concentrações dos microcontaminantes investigados nos efluentes das colunas de polimento – FASE II

Ponto de coleta	Estatísticas descritivas	Compostos (ng/L)									
		E1	E2	EE2	BPA	OCT	IBP	PCT	DCF	NPX	GFB
C1	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	5,8	< LQ	< LD	7,0
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	7,0
	Min/Max	< LD/< LQ	< LD/< LD	< LD/< LD	< LQ/15,3	< LQ/< LQ	< LQ/6,9	< LQ/24,9	< LQ/14,1	< LD/< LQ	< LQ/8,0
C2	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	3,9	< LQ	< LD	6,8
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	7,2
	Min/Max	< LD/< LQ	< LD/< LD	< LD/< LD	< LQ/< LQ/	< LQ/< LQ	< LQ/6,9	< LD/12,8	< LQ/14,0	< LD/< LQ	< LQ/8,2
C3	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	4,9	< LQ	< LD	6,7
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,8
	Min/Max	< LD/< LQ	< LD/< LQ	< LD/< LD	< LQ/10,9	< LQ/< LQ	< LQ/5,4	< LQ/12,6	< LQ/13,2	< LD/< LQ	< LQ/7,7
C4	Média	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	6,8
	Mediana	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	7,0
	Min/Max	< LD/< LQ	< LD/< LD	< LD/< LQ	< LD/14,3	< LQ/< LQ	< LQ/6,2	< LD/13,5	< LQ/14,8	< LD/< LQ	< LQ/7,5

Estrona (E1); 17 β -estradiol (E2); 17 α -etinilestradiol (EE2); Octilfenol (OCT); bisfenol A (BPA); Ibuprofeno (IBP), o Naproxeno (NPX), Diclofenaco (DCF), Paracetamol (PCT) e Genfibrozila (GFB)