

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

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

**REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL NO
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO
HUMANO: ESTUDO EM ESCALA PILOTO**

Eliane Prado Cunha Costa dos Santos

Belo Horizonte

2011

Eliane Prado Cunha Costa dos Santos

**REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL NO TRATAMENTO DE ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO: ESTUDO EM ESCALA PILOTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio-Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção de título de Doutora em Saneamento, Meio-Ambiente e Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: qualidade e tratamento de água para consumo humano

Área de concentração: saneamento

Orientador: Valter Lúcio de Pádua

Co-orientador: Sérgio F. Aquino

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

S237r Santos, Eliane Prado Cunha Costa dos
Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano
[manuscrito]: estudo em escala piloto / Eliane Prado Cunha Costa dos Santos. –
2011.
xix, 150 f., enc.: il.

Orientador: Valter Lúcio de Pádua.
Coorientador: Sérgio F. Aquino.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de
Engenharia.

Apêndices: f.139-150.
Bibliografia: f. 128-138.

1. Saneamento – Teses. 2. Etil estradiol – Teses. 3. Água – Purificação -
Teses. I. Pádua, Valter Lúcio de, 1968-. II. Aquino, Sérgio Francisco de. III.
Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628.16 (043)

**REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL NO TRATAMENTO DE ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO: ESTUDO EM ESCALA PILOTO**

Eliane Prado Cunha Costa dos Santos

AGRADECIMENTOS

Ao Sérgio pelos conhecimentos técnicos e por toda cooperação.

À Norma, Mariana, Nair, Vanessa, Douglas, Vilmar, Jackson, Claudinei, Aline, Lucinda, Fábio, Danusa, Lucilaine, Olívia, Dona Chica, Erick, Iara, Alexandra, Laís, Lívia, Davi, Miriane, Márcio, Valéria e a todos que colaboraram para que esse projeto se concretizasse, porventura não citados, pelo apoio e pelo carinho.

À Finep e ao CNPq pelos recursos financeiros que viabilizaram a realização deste trabalho no âmbito do Edital 5 do Tema 1 do Prosab (Conv. 01.06.0564.00).

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Sanitária, à Bonechar Carvão ativado do Brasil, à Petranova Mineração e construções e à Isofar pelo apoio técnico e doações de materiais.

Aos professores que participaram da banca de qualificação Sílvia, Mierzwa, Rafael e Sérgio por suas contribuições.

À minha família e, sobretudo, à minha mãe.

À Sílva pela paciência, conhecimentos técnicos e por toda cooperação e dedicação.

Ao Valter, pela oportunidade, sabedoria e serenidade, incentivo e por me ajudar a chegar até aqui.

Ao Alcir, pelo carinho, apoio e companhia.

RESUMO

No presente trabalho foi realizado um estudo em escala piloto com o objetivo de avaliar a redução do microcontaminante etinilestradiol, utilizando cinco técnicas de tratamento de água: *i*) tratamento convencional ou tratamento em ciclo completo; *ii*) tratamento convencional seguido de ultrafiltração; *iii*) tratamento convencional seguido de filtração em carvão ativado granular; *iv*) tratamento convencional precedido de oxidação com cloro e *v*) tratamento convencional utilizando carvão ativado em pó. Todo o experimento foi realizado utilizando-se duas águas sintéticas, uma com turbidez de 10 ± 1 uT e a outra com turbidez de 100 ± 10 uT. Esses valores de turbidez foram escolhidos por representarem os valores de turbidez dos mananciais que abastecem cidades da região metropolitana de Belo Horizonte. A alcalinidade utilizada foi de $35,0 \pm 5,0$ mg \cdot L⁻¹ de carbonato de cálcio e a dose de coagulante (sulfato de alumínio) para todas as técnicas avaliadas foi de 22,5 mg \cdot L⁻¹. O tratamento convencional não se mostrou eficaz na redução de etinilestradiol. Não houve diferença significativa entre as concentrações da água bruta em relação à água tratada. As concentrações de etinilestradiol remanescentes para as técnicas de tratamento estudadas apresentaram diferenças significativas para o tratamento convencional seguido de filtração em carvão ativado granular e para o tratamento convencional precedido da pré-oxidação em relação às outras três técnicas avaliadas, quais sejam, o tratamento convencional, o tratamento convencional utilizando-se o carbono ativado em pó e o tratamento convencional seguido de ultrafiltração. O uso da pré-oxidação com hipoclorito de sódio na estação de tratamento de água convencional em escala piloto melhorou a eficiência na redução das concentrações de etinilestradiol. As concentrações remanescentes ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, ou seja, 5,00 ng \cdot L⁻¹.

ABSTRACT

In this work a pilot scale study was carried out in order to appraise the removal of the ethinylestradiol micropollutant using five methods of water treatment: *i*) conventional treatment, also called complete cycle treatment; *ii*) conventional treatment followed by ultrafiltration; *iii*) conventional treatment followed by filtration through granular activated charcoal; *iv*) conventional treatment preceded by chlorine oxidation; *v*) conventional treatment using powdered activated charcoal. Two synthetic waters were used throughout the whole experiment, one with 10 ± 1 uT turbidity and the other with 100 ± 10 uT turbidity. These turbidity standards were chosen because they are representative of the turbidity of the water sources which supply water to cities in the metropolitan area of Belo Horizonte. Alkalinity of $35,0 \pm 5,0$ mg · L⁻¹ of calcium carbonate was used and the dose of coagulant (aluminium sulphate) used for all treatment methods analyzed was $22,5$ mg · L⁻¹. The conventional treatment was not effective in removal of ethinylestradiol. The remaining concentrations of ethinylestradiol for the methods of water treatment studied presented significant differences for the conventional treatment followed by filtration through granular activated charcoal and for the conventional treatment preceded by chlorine oxidation, as compared to the other three methods, namely, the conventional treatment, the conventional treatment using powdered activated charcoal, and the conventional treatment followed by ultrafiltration. Using pre oxidation with sodium hypochlorite at the pilot conventional water treatment plant increased efficiency in removal of concentrations of ethinylestradiol. The remaining concentrations were below the limit of quantification of the method employed, that is, $5,00$ ng · L⁻¹.

SUMÁRIO

LISTA DE NOTAÇÕES, ABREVIATURAS E SIGLAS.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	16
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 JUSTIFICATIVA/RELEVÂNCIA	3
3 OBJETIVOS.....	5
3.1 <i>Objetivo geral.....</i>	5
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	5
4 HIPÓTESES.....	6
4.1 <i>Barreiras múltiplas.....</i>	6
4.2 <i>Variação da eficiência de redução de etinilestradiol de acordo com a técnica de tratamento de água utilizada</i>	6
4.3 <i>Influência do valor da turbidez inicial e remanescente sobre redução de etinilestradiol.....</i>	6
5 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
5.1 <i>Desreguladores endócrinos.....</i>	7
5.2 <i>Sistema endócrino</i>	10
5.3 <i>Receptores hormonais e mecanismos de ação dos DEs sobre os animais</i>	16
5.4 <i>Efeitos relatados de contaminação por etinilestradiol</i>	18
5.5 <i>Fontes de contaminação de DEs e estudos de risco sobre o hormônio etinilestradiol.....</i>	24
5.6 <i>Estrogênios naturais e sintéticos.....</i>	27
5.7 <i>Relatos da presença de hormônios nos esgotos, em corpos d'água e em águas para consumo humano</i>	32
5.8 <i>Estudos de remoção de DEs da água.....</i>	45
5.8.1 <i>Estudos de remoção de hormônios em escala de bancada.....</i>	45
5.8.2 <i>Estudo de remoção de hormônio em escala piloto</i>	64
5.8.3 <i>Estudos complementares</i>	69
6 MATERIAIS E MÉTODOS	74
6.1 <i>Equipamentos, materiais e produtos utilizados nos experimentos.....</i>	74
6.1.1 <i>Descrição da instalação piloto</i>	76
6.2 <i>Procedimento experimental.....</i>	82
6.2.1 <i>Procedimento para o preparo da água do estudo</i>	83

6.2.1.1	Preparo da suspensão de caulim	83
6.2.1.2	Preparo da solução de bicarbonato de sódio	84
6.2.1.3	Preparo da solução de etinilestradiol.....	84
6.2.1.4	Vazão, volume e preparo da água para cada experimento	84
6.2.2	Ensaio de bancada.....	86
6.2.3	Ensaio na ETA piloto.....	86
6.2.4	Análises físicas e químicas e procedimentos de preparo das amostras para quantificar o EE2 por meio de cromatografia líquida e espectrometria de massa	91
6.2.5	Análise cromatográfica.....	98
6.3	<i>Crerios adotados para o tratamento estatístico dos dados</i>	100
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
7.1	<i>Preparo da água para o experimento</i>	103
7.2	<i>Resultados dos ensaios da 1ª etapa em escala piloto – concentrações de etinilestradiol de 30 ng · L⁻¹</i>	104
7.3	<i>Resultados dos ensaios em escala piloto na 2ª etapa – concentrações de etinilestradiol de 100 ng · L⁻¹</i>	108
7.3.1	Percentual de dados censurados e avaliação da água bruta	108
7.3.2	Concentrações de etinilestradiol encontradas nas amostras durante os ensaios e percentuais de remoção para as diferentes técnicas de tratamento	113
7.3.3	Comparação da eficiência de remoção de EE2 para diferentes técnicas de tratamento de água utilizando testes estatísticos.....	119
7.3.4	Correlação entre a turbidez e as concentrações de etinilestradiol remanescentes.....	124
8	CONCLUSÕES	126
9	RECOMENDAÇÕES	127
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
	APÊNDICE A – DADOS DOS ENSAIOS EM ESCALA PILOTO – EE2 30 ng · L⁻¹	139
	APÊNDICE B – DADOS DOS ENSAIOS EM ESCALA PILOTO – EE2 100 ng · L⁻¹	142
	APÊNDICE C – CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR	148
	APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO PUVERIZADO	149
	APÊNDICE E – CARACTERÍSTICAS DO CAULIM	150

LISTA DE NOTAÇÕES, ABREVIATURAS E SIGLAS

ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária
APEOs	Aquilfenóis - polietoxilatos
AQR.....	Avaliação qualitativa de risco
AWWA.....	American Water Works Association
BPA	bisfenol A
CAG.....	carvão ativado granular
CAP	carvão ativado em pó
DBP	dibutil ftalato
DDT	dicloro difenil tricloroetano
DE.....	desregulador endócrino
DOC.....	carbono orgânico dissolvido
E1	estrona
E2.....	17 β -estradiol
E3.....	estriol
EE2	17 α -etinilestradiol
EP	Efeito toxicológico
ETA	estação de tratamento de água
ETE.....	estação de tratamento de esgoto
Fa	Fração de IDT atribuída para consumo
Fi.....	Fator de incerteza
HPAs.....	Hidrocarbonetospolicíclicos aromáticos
IDT	Índice de ingestão tolerável
LDH.....	hidróxido de dupla camada de Mg e Al
LOEC.....	Concentração mais baixa com efeito observável

m/z razão massa por carga

MIP impressos molecularmente

MIP polímeros impressos molecularmente

MON..... matéria orgânica natural

MS espectrometria de massas

MSn espectrometria de massas de fragmentação 'n'

NF nanofiltração

NOEC Concentração sem efeito observável

OSPAR Convenção para proteção de Ambiente Marinho do Nordeste do Atlântico

PCB..... Bisfenol policlorado

PCBs Bisfenila policlorada

PEC..... Concentração previsível no ambiente

PNEC Concentração previsível sem efeito

POPs poluentes orgânicos persistentes

PPCPs poluidores farmacêuticos e de cuidados pessoais

PVC policloreto de vinila

RMBH Região Metropolitana de Belo Horizonte

TCDD p - dioxina

TCDF Dibenzeno - furano

UF ultrafiltração

UFMG..... Universidade Federal de Minas Gerais

UFOP Universidade Federal de Ouro Preto

uT unidade de turbidez

UV ultravioleta

VMD..... Valores para efeito adverso não observado

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1 – Locais anatômicos das principais glândulas e tecidos endócrinos.....	11
Figura 5.2 – Respostas obtidas pela combinação dos hormônios com os receptores.	17
Figura 5.3 – Estrutura de compostos esteróides.	28
Figura 5.4 – Estimativa de excreção de EE2.....	30
Figura 6.1 – Fotografia da instalação piloto.....	77
Figura 6.2 – Aparato para filtração em membrana de ultrafiltraçãoT.....	77
Figura 6.3 – Caixa distribuidora de vazão.....	77
Figura 6.4 – Esquema da instalação piloto.....	78
Figura 6.5 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	82
Figura 6.6 – Fluxograma dos ensaios realizados na primeira etapa, características da água bruta, parâmetros monitorados, técnicas avaliadas, doses de produtos e número de ensaios e de amostras.	87
Figura 6.7 – Fluxograma dos ensaios realizados na segunda etapa, características da água bruta, parâmetros monitorados, técnicas avaliadas, doses de produtos e número de ensaios e de amostras.	88
Figura 6.8 – Painel do aparato de separação em membrana.....	91
Figura 6.9 – Fluxograma dos procedimentos de extração e eluição das amostras.	94
Figura 6.10 – Extração em fase sólida: etapa de filtração no cartucho C18 para concentrar o microcontaminante.	95
Figura 6.11 – Eluição do cartucho C18 e obtenção dos extratos orgânicos contendo o EE2.....	96
Figura 6.12 – Detalhe da secagem da amostra em tubos de ensaios.	98
Figura 6.13 – Detalhe da secagem da amostra nos frascos âmbar.	98
Figura 6.14 – Secagem da amostra com Nitrogênio gasoso.....	98
Figura 7.1 – Turbidez (uT) × volume de caulim – volume de água 3,0 L.	104
Figura 7.2 – Turbidez (uT) × volume de água – volume de caulim 320,0 mL.	104

Figura 7.3 – Percentual de amostras cujas concentrações de EE2 ficaram entre o limite de detecção e o limite de quantificação na água bruta (AB) e na água tratada (AT).....	106
Figura 7.4 – Percentual de amostras cujas concentrações de EE2 ficaram entre o limite de detecção e o limite de quantificação AB e AT para as diferentes técnicas de tratamento de água estudadas.	109
Figura 7.5 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional.	114
Figura 7.6 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – pré-oxidação com hipoclorito de sódio + tratamento convencional.	116
Figura 7.7 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional + membrana de ultrafiltração.....	117
Figura 7.8 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional + CAG.....	118
Figura 7.9 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – CAP + tratamento convencional.	119
Figura 7.10 – Gráficos <i>box-plot</i> para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – tratamento convencional.	120
Figura 7.11 – Gráficos <i>box-plot</i> para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – tratamento convencional + ultrafiltração.	121
Figura 7.12 – Gráficos <i>box-plot</i> para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – CAP + tratamento convencional.	121
Figura 7.13 – Gráficos <i>box-plot</i> para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – pré-oxidação + tratamento convencional.....	122

Figura 7.14 – Gráficos <i>box-plot</i> para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT (técnica – tratamento convencional + CAG).	123
Figura 7.15 – Comparação das concentrações obtidas na AT por diferentes técnicas de tratamento de água.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Principais compostos químicos considerados DEs.....	8
Tabela 5.2 – Glândulas endócrinas, hormônios e suas funções e estruturas.	14
Tabela 5.3 – Diferentes mecanismos de ação utilizados pelos desreguladores endócrinos.	17
Tabela 5.4 – Exemplos de efeitos endócrinos em animais machos expostos experimentalmente a DEs durante o período pré-natal ou perinatal.	19
Tabela 5.5 – Toxicidade do 17 α -etinilestradiol para diferentes organismos aquáticos.....	20
Tabela 5.6 – Classificação do risco para esteróides quanto à persistência, biocumulação e toxicidade.....	26
Tabela 5.7 – Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por seres humanos.	29
Tabela 5.8 – Propriedades físico-químicas de hormônios naturais e sintéticos.	31
Tabela 5.9 – Concentrações de estrógenos mínima, média, máxima e mediana encontradas em amostras coletadas na Alemanha em efluentes de ETE, em rios e na saída de ETE.....	33
Tabela 5.10 – Concentrações de estrógenos, afluente à ETE, em amostras coletadas nas diferentes etapas do tratamento de água de reuso e a eficiência de remoção.	35
Tabela 5.11 – Concentrações de 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estrona e estriol em afluentes e efluentes de ETE, no esgoto bruto e em amostras de água tratada, compiladas por Bila e Dezotti (2007).	36
Tabela 5.12 – Concentrações médias de hormônios em $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de afluentes e efluentes de ETES e em águas superficiais nos Rios <i>Somjin</i> e <i>Yeongsan</i> na Coreia do Sul.....	38
Tabela 5.13 – Concentrações médias em $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol em águas superficiais na Coreia do Sul e em sete outros países da Ásia.....	39

Tabela 5.14 – Concentrações mínimas e máximas de 17 β -estradiol e de etinilestradiol em águas superficiais e na saída de ETAs da região metropolitana de Belo Horizonte	41
Tabela 5.15 – Concentrações máximas quantificadas de hormônios em águas superficiais e em águas para consumo humano, critério de seleção do microcontaminante e da concentração considerada limite para a saúde humana.	42
Tabela 5.16 – Concentrações dos hormônios encontradas em água superficiais, na saída da ETA e no sistema de distribuição de água durante o monitoramento realizado por Benotti <i>et al.</i> , 2009.....	43
Tabela 5.17 – Concentrações em ng · L ⁻¹ de hormônios encontradas em águas superficiais e em águas tratadas em diferentes lugares.....	43
Tabela 5.18 – Remoção percentual de hormônios em diferentes etapas de tratamento de água em estudo em escala de bancada.....	46
Tabela 5.19 – Remoção de DEs por coagulação em escala de bancada.....	53
Tabela 5.20 – Remoção de DEs por cloração em escala de bancada.	53
Tabela 5.21 – Remoção de DEs por UV em escala de bancada.	54
Tabela 5.22 – Percentual de remoção de estrogênios por diferentes tipos de tratamentos oxidativos.	57
Tabela 5.23 – Características de diferentes tipos de carvão ativados em pó.....	59
Tabela 5.24 – Resumo dos percentuais de remoção durante os estudos em escala de bancada com membranas de filtração.	63
Tabela 5.25 – Remoção de DEs por coagulação em testes em escala piloto.....	67
Tabela 5.26 – Estudo em escala piloto avaliando a remoção de DEs utilizando o CAP (água do Rio Ohio).....	67
Tabela 5.27 – Remoção de DEs por ozônio em escala piloto utilizando a água do Rio Colorado.....	68
Tabela 5.28 – Remoção de DEs por POAs em escala piloto utilizando a água do Rio Colorado.....	68

Tabela 5.29 – Categorias usadas para predizer a rejeição em termos qualitativos de hormônios (massa molar – MM e peso molecular de corte – PMC)	69
Tabela 5.30 – Previsão qualitativa de rejeição baseada nos valores de rejeição experimental para hormônios	70
Tabela 5.31 – Concentrações de alguns dos DEs encontrados na água bruta e na água tratada em 51 ETAs na Europa.	71
Tabela 5.32 – Resultados de remoção de DEs da ETA I.....	71
Tabela 5.33 – Resultados de remoção de DEs da ETA II.	71
Tabela 5.34 – Técnicas de tratamento de água utilizadas em diferentes ETAs.....	72
Tabela 5.35 – DEs encontrados durante o monitoramento da água tratada em diferentes ETAs.....	72
Tabela 6.1 – Equipamentos utilizados nos experimentos em escala de bancada e em escala piloto.....	75
Tabela 6.2 – Produtos utilizados nos experimentos em escala de bancada e em escala piloto.	75
Tabela 6.3 – Dimensões e parâmetros hidráulicos do floculador, das unidades de filtração da instalação piloto e da caixa distribuidora de vazão.....	79
Tabela 6.4 – Características do decantador de placas paralelas.	79
Tabela 6.5 – Composição da camada suporte do filtro rápido.	80
Tabela 6.6 – Características do meio filtrante do filtro rápido.....	80
Tabela 6.7 – Características do meio granular do floculador.	80
Tabela 6.8 – Características do carvão ativado granular.	81
Tabela 6.9 – Características da membrana de ultrafiltração – poliestersulfona.	81
Tabela 6.10 – Condições de análise do EE2 por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas utilizada por Moreira (2008).	99
Tabela 6.11 – Testes para as análises dos dados obtidos durante os experimentos em escala piloto e amostras em que foram empregados.	100

Tabela 6.12 – Métodos recomendados para análise de dados censurados de acordo com o percentual de amostras censuradas e com o número de observações.	101
Tabela 6.13 – Comparação entre diferentes métodos recomendados para análise de dados censurados.....	102
Tabela 7.1 – Melhores resultados de turbidez e de cor aparente dos ensaios de bancada para definir a dose de polímero.....	105
Tabela 7.2 – Concentrações de EE2 e valores turbidez obtidos durante os ensaios em escala piloto – Tratamento Convencional – Água de estudo tipo II.	107
Tabela 7.3 – Percentuais das concentrações de EE2 encontrados na AB em relação a 100% do valor teórico em diferentes estudos.	110
Tabela 7.4 – Resultados dos testes de hipótese para águas brutas tipo I e tipo II nos quais foram verificadas se amostras obtidas durante os ensaios eram da mesma população.	111
Tabela 7.5 – Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa – CL + TC – AB 10 ± 1 uT.	112
Tabela 7.6 – Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa – CL + TC – AB tipo II.	112
Tabela 7.7 – Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa – TC + ultrafiltração – AB tipo II.....	112
Tabela 7.8 – Resumo das comparações das concentrações de EE2 na água tratada para as diferentes técnicas de tratamento estudadas – AB tipo I.....	124
Tabela 7.9 – Resumo das comparações das concentrações de EE2 na água tratada para as diferentes técnicas de tratamento estudadas – AB tipo II.....	124
Tabela 7.10 – Verificação se houve correlação na água tratada entre a turbidez e as concentrações de EE2 10 ± 1 uT e $100 \pm$ uT para as diferentes técnicas de tratamento avaliadas.....	125

1 INTRODUÇÃO

Até meados do século XX, as atenções sobre a qualidade da água para consumo humano se voltavam principalmente para aspectos microbiológicos. Desde então, devido a relatos de contaminações ocorridas pela presença de certas substâncias químicas na água, passou-se a dar maior atenção também ao perigo da contaminação química.

Atualmente, mais de 100.000 substâncias químicas são usadas em aplicações domésticas, industriais e na agricultura, que acabam contaminando o meio ambiente (JØRGENSEN, 2004, *apud* STACKELBERG *et al.*, 2004). Grupos de compostos químicos como fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos (DEs) vêm sendo encontrados na água, no ar, no solo e em alimentos. A comunidade científica vem dando ênfase ao estudo dos DEs, ou seja, compostos químicos conhecidos como causadores em potencial de distúrbios hormonais, capazes de provocar efeitos adversos à saúde de animais e do ser humano.

Os DEs confundem os receptores celulares, podendo alterar as funções do sistema endócrino no organismo e interferir nas mensagens bioquímicas naturais das seguintes maneiras: *i*) ser compostos similares a estrogênios; *ii*) imitar hormônios naturais; *iii*) obstruir a atividade de hormônios naturais; ou *iv*) alterar a forma como os hormônios e seus receptores protéicos são metabolizados (BIRKETT e LESTER, 2003).

Há indícios de que os DEs, dependendo da dose e do tempo de exposição, possam ser responsáveis por deficiências no desenvolvimento e em dificuldades no aprendizado de crianças, por problemas relacionados à fertilidade em homens e mulheres e pela crescente frequência de certos tipos de câncer, como o de mama, o testicular e o de próstata (WENZEL, MÜLLER e TERNES, 2003).

Normalmente os DEs resistem à degradação, tanto química quanto biológica. Dessa forma, acumulam-se no meio ambiente. Por isso, praticamente todos os organismos estão direta ou indiretamente expostos a essas substâncias, pela respiração do ar contaminado, pela ingestão de alimentos ou água contaminados ou meramente por contato com o solo, com sedimentos ou com a água (BIRKETT E LESTER, 2003).

Segundo Ternes *et al.* (1999) e Wang *et al.* (2005), os DEs têm se mostrado resistentes aos processos de tratamento de esgoto, havendo relatos da presença de diversos fármacos e de

estrogênios naturais e sintéticos em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs). Por isso, há risco de contaminação por DEs em corpos d'água, que normalmente recebem os efluentes de ETEs ou esgoto *in natura*. Como muitos corpos d'água são fontes de captação de água para tratamento visando ao consumo humano, caso estejam contaminados por DEs e o tratamento não consiga removê-los, o consumo da água poderá colocar em risco a saúde humana.

Estudos vêm sendo realizados em vários países, tendo como metas, dentre outras, fornecer subsídios técnicos para esclarecer os seguintes pontos: *i*) quais substâncias podem ser consideradas DEs; *ii*) quais efeitos podem ocasionar nos seres vivos; *iii*) em quais concentrações essas substâncias estão presentes nos corpos de água; *iv*) quais as formas para aprimorar os métodos de sua detecção e quantificação; e *v*) quais as possíveis técnicas de remoção, tanto no tratamento de esgoto como no tratamento de água.

Dentre os vários compostos que vêm sendo considerados DEs, os hormônios – que podem ser estrógenos naturais, como a estrona (E1), o 17 β -estradiol (E2), o estriol (E3), ou o 17 β -estradiol sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) – vêm despertando grande preocupação, por serem mais potentes: em doses de nanogramas por litro (ng/L), podem bloquear ou imitar o estrogênio natural, ocasionando efeitos prejudiciais à saúde de seres humanos e de animais (MIYAMOTO e LEIN, 1998 *apud* VERLIEFDE *et al.*, 2007). Entre os estrógenos que vem sendo lançados diariamente no esgoto, o EE2, utilizado em pílulas contraceptivas, é considerado o mais persistente no ambiente. (TERNES *et al.*, 1999; CLOUZOT *et al.*, 2008).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2008), aproximadamente 30% do esgoto coletado por meio de rede coletora no Brasil não são tratados. Além disso, dos municípios que tratam seu esgoto, 57,1% utilizam o tratamento secundário, o qual não remove totalmente os hormônios durante o tratamento. Diante disto, é possível que corpos d'água que recebem estes efluentes, que muitas vezes são utilizados como mananciais, estejam contaminados por estrógenos, o que, conseqüentemente, aumenta o risco de contaminação na água para consumo humano, caso o tratamento utilizado para tratá-la não consiga removê-los.

2 JUSTIFICATIVA/RELEVÂNCIA

Muitos países vêm avaliando seus corpos d'água, seus mananciais e a água para abastecimento humano quanto à presença de DEs, o que vem resultando em relatos de presença de hormônios em diversas concentrações nestas águas.

Além disso, estudos das fontes de contaminação dos DEs, de seus efeitos e de maneiras de eliminá-los durante o tratamento de esgoto e de água vêm sendo realizados. Esses estudos servirão como orientação para a escolha de técnicas de tratamento adequadas para remover os DEs e para eventual inclusão de novos compostos como possíveis DEs e para avaliação dos limites máximos permissíveis, em normas que tratem da proteção do meio ambiente e que estabeleçam padrões de potabilidade.

A Convenção para Proteção do Ambiente Marinho do Nordeste do Atlântico (OSPAR) incluiu na sua lista de substâncias que causam preocupação os hormônios 17β -estradiol, estrona, dietilbestrol, etinilestradiol e o mestranol, todos eles possíveis DEs, devido à possível toxicidade, persistência e bioacumulação etc. Esses hormônios são considerados substâncias que podem causar efeitos sobre a reprodução e o desenvolvimento dos peixes e representam riscos tanto para os peixes quanto para outros vertebrados aquáticos, podendo também ocasionar efeitos nos seres humanos (JOHNSON e HARVEY, 2002).

No Brasil, 64% do volume de água distribuído por dia é tratada utilizando o tratamento convencional e 7% não recebe nenhum tipo tratamento (IBGE 2008). Estudos realizados em outros países mostraram que o tratamento convencional apresenta capacidade limitada de redução de hormônios, sendo que na maioria desses estudos a faixa de remoção alcançada tem sido de 3% a 30%, (AWWARF, 2007).

Além disso, embora a legislação vigente no Brasil exija que diversos parâmetros sejam monitorados nos corpos d'água, nos efluentes que são lançados nos corpos d'água e após o tratamento de água, percebe-se que certas substâncias, possíveis DEs, nela não constam. Uma vez que vem sendo relatado, que a exposição aos DEs pode causar, mesmo em pequenas doses, mas por exposição prolongada, danos ao ser humano, é importante conhecer a eficiência das técnicas de tratamento de água que consigam removê-los de modo a resguardar a saúde do ser humano e de animais.

Por tudo isso, há necessidade de avaliar a capacidade de remoção de microcontaminantes pela técnica de tratamento convencional, que é a mais utilizada no País e também por outras técnicas de tratamento de água, de forma a obter dados que possam contribuir para a melhor escolha do tratamento, a fim de proteger a saúde humana.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar, em escala piloto, a eficiência de redução de etinilestradiol por diferentes técnicas de tratamento de água para consumo humano.

3.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos do presente estudo:

- avaliar, em escala piloto, a eficiência do tratamento convencional na redução de etinilestradiol;
- avaliar, numa estação de tratamento de água convencional, em escala piloto, a eficiência da adsorção em carvão ativado pulverizado e da pré-oxidação com hipoclorito de sódio na redução de etinilestradiol;
- avaliar a eficiência de redução de etinilestradiol por meio da ultrafiltração e do uso do carvão ativado granular no pós-tratamento do efluente de uma estação de tratamento de água convencional em escala piloto; e
- avaliar a influência da turbidez na redução de etinilestradiol por diferentes técnicas de tratamento de água.

4 HIPÓTESES

A proposta de avaliar a redução de etinilestradiol por meio de diferentes técnicas de tratamento de água conduziu às seguintes hipóteses:

4.1 Barreiras múltiplas

O tratamento convencional não é suficiente para remover o etinilestradiol. Por isso, é necessário agregar a essa técnica de tratamento etapas concomitantes ou de pós-tratamento a fim de se obter maiores remoções desse microcontaminante.

4.2 Variação da eficiência de redução de etinilestradiol de acordo com a técnica de tratamento de água utilizada

A eficiência de redução de etinilestradiol deverá variar de acordo com as etapas complementares que podem ser agregadas ao tratamento convencional, quais sejam: *i)* adsorção em carvão ativado em pó, *ii)* pré-oxidação com hipoclorito de sódio, *iii)* pós-tratamento com a ultrafiltração e *iv)* filtração em carvão ativado granular.

4.3 Influência do valor da turbidez inicial e remanescente sobre redução de etinilestradiol

A eficiência de redução da turbidez é superior para a água com turbidez de 100 ± 10 uT do que para a água com turbidez de 10 ± 1 uT, em virtude de uma melhor formação de flocos e a consequente maior aderência de sólidos às partículas. Quanto maior a redução da turbidez, maior será a redução de etinilestradiol adsorvido a tais partículas.

5 REVISÃO DA LITERATURA

Neste item serão apresentados os seguintes assuntos: definição de desreguladores endócrinos; características do sistema endócrino humano; receptores hormonais e mecanismos de ação dos DEs sobre os animais; alguns efeitos já relatados de contaminação por hormônio e características físico-químicas dos hormônios naturais e sintético. Também serão apresentadas fontes de contaminação e alguns estudos de risco para etinilestradiol; relatos da presença de hormônios nos esgotos; em corpos d'água e em águas para consumo humano e por último, estudos de remoção de DEs durante o tratamento de água em escala de bancada e em escala piloto.

5.1 Desreguladores endócrinos

A Comissão Europeia define desreguladores endócrinos como substâncias que causam efeitos adversos a um organismo saudável ou a seus descendentes, devido a mudanças na função endócrina (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA) adota a definição proposta por Kavlock *et al.* (1997), ou seja, os DEs são agentes externos que interferem na síntese, na secreção, no transporte, na ligação, na ação ou na eliminação dos hormônios naturais do corpo, hormônios esses que são responsáveis por manter normais o equilíbrio (homeostasia), a reprodução, o desenvolvimento e o comportamento (USEPA, 2010).

Por sua vez, a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization* – WHO) define os DEs como substâncias químicas ou misturas que têm o potencial de alterar as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, de causar efeitos adversos à saúde de organismos intactos ou a seus descendentes ou, ainda, a subpopulações (WHO, 2002). Outras definições de DEs encontradas na literatura normalmente se baseiam nessas, citadas.

A dificuldade de se definir os DEs advém do fato de eles compreenderem uma grande variedade de compostos, tanto de origem natural quanto sintética. Como exemplos de DEs de origem natural, pode-se citar os hormônios naturais liberados no ambiente por animais e as substâncias químicas naturais produzidas por plantas, também chamadas de fitoestrógenos.

Os DEs de origem sintética podem vir de indústrias que produzem agrotóxicos, policloreto de vinila (PVC), produtos de limpeza, solventes clorados e aditivos alimentares (conservantes, corantes etc.), dentre outros. Também podem vir de indústrias farmacêuticas, como as que fabricam pílulas anticoncepcionais, produtos para reposição de estrogênios¹ e outros esteróides. Como exemplos de DEs de origem sintética, podem-se citar os seguintes: dicloro difenil tricloroetano (DDT), o bisfenil policlorado (PCB), o bisfenol A (BPA), os alquilfenóis-poliétilatos (APEOs), a p-dioxina (TCDD) e o dibenzeno-furano (TCDF). A Tabela 5.1, baseada em Birkett e Lester (2003), apresenta alguns grupos de compostos químicos considerados DEs e seus usos mais comuns.

Tabela 5.1 –
Principais compostos químicos considerados DEs.

Compostos químicos		Usos mais comuns
<i>Organo oxigenados</i>	Bisfenol	Usados em fábricas de plásticos para produzir resina epóxi, policarbonato e retardantes de chama. Também usados como antioxidante na fabricação de PVC. Os polímeros produzidos são utilizados em embalagens para comida, bebida e tubulação de água.
	Ftalatos	Empregados como aditivos que fornecem flexibilidade e durabilidade aos plásticos. Usado na fabricação de PVC e outras resinas, repelentes, aditivos para materiais de construção, mobília, transporte, roupas etc.
	Dioxinas	Substâncias originadas durante a incineração de diversos materiais, como lixo comum e hospitalar, combustão de óleo e ainda de subprodutos de indústrias de aço, cimento, vidros, papel etc.
<i>Policlorados</i>	Bifenila policloradas (PCBs)	Podem ser encontradas em transformadores e capacitores antigos, fluidos hidráulicos, retardantes de chama, plástico, pintura e adesivos etc.
	Retardantes de chama bromados	Retardantes de chama são usados em plásticos, têxteis, circuitos eletrônicos, etc, para evitar a propagação de chamas. São empregados por gerarem átomos de halógenos a partir da degradação térmica dos compostos, retardando o alastramento do fogo.
	Pesticidas	Usados na agricultura (DDT, lindano, metoxicloro etc).
<i>Hormônios</i>	Estrogênio natural	Estrona, estriol, 17β-estradiol excretado pelo homem e outros animais com o sistema endócrino semelhante.
	Estrogênio sintético	Etinilestradiol utilizado em pílulas contraceptivas.

¹ Estrógeno: qualquer hormônio natural ou sintético de um grupo químico e funcionalmente semelhante ao estradiol.

Tabela 5.1 –
Principais compostos químicos considerados DEs (continuação).

	Fitoestrógenos	Plantas que têm substâncias que atuam com fungicidas e também plantas que podem regular os hormônios.
	Surfactantes	Usados em formulações de detergentes, desodorantes, produtos para os cabelos, pinturas, maquiagem, pesticidas, lubrificantes etc.
Outros	Compostos organo estanho	São componentes de um grupo de organometálicos; utilizados na fabricação de tintas anti-incrustantes, estabilizadores de PVC, materiais de proteção de couro e papel, etc.
	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	Os HPAs são encontrados em jazidas de petróleo, carvão e alcatrão, e são produzidos como subprodutos da queima do combustível (se combustível fóssil ou biomassa). Também podem ser usados na fundição do alumínio e no processamento de petróleo.

Fonte: Birkett e Lester (2003), adaptado.

Desde 1996, a USEPA reconhece que a exposição aos DEs, principalmente em certos estágios da vida, como gravidez e lactação, pode ocasionar efeitos adversos. Por isso, e pela persistência de alguns DEs no meio ambiente, a USEPA considerou o estudo dos DEs uma de suas prioridades (USEPA, 2010).

Similarmente, em dezembro de 1999, a Comissão Européia adotou uma diretriz sobre os DEs, tendo em vista substâncias sintéticas. O objetivo foi identificar os DEs, sua origem e suas consequências, bem como definir uma política de ação visando à prevenção de algum mal que essas substâncias possam ocasionar, de maneira a responder rápida e efetivamente ao problema. Chegou-se à conclusão de que há necessidade de mais pesquisas, de cooperação internacional, de comunicação com o público e de determinação de metas a serem alcançadas a curto, a médio e a longo prazos (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

De uma lista preliminar contendo 564 substâncias químicas suspeitas de serem DEs, 66 foram selecionadas por apresentarem elevado grau de persistência no meio ambiente e por haver indícios de que ocasionam efeitos adversos à saúde tanto dos animais quanto dos homens. (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

Atualmente, a USEPA tem como meta, em seu programa de triagem de DEs, estabelecer prioridades, desenvolver protocolos para realizar ensaios específicos de diferentes substâncias químicas (identificação, quantificação, ensaios em vivo e *in vitro* etc), avaliar a eficácia desses ensaios, e garantir que os testes sejam realizados de forma confiável e consistente em diferentes laboratórios. Em abril de 2009 a USEPA publicou uma lista com 67 substâncias químicas (ingredientes inertes e ativos de pesticidas) para serem avaliados de acordo com a

legislação federal norte-americana, contendo o primeiro grupo de substâncias químicas a serem avaliadas em seu programa de triagem de DEs. Essas substâncias foram selecionadas com base no potencial de exposição. Entretanto, esta lista não deve ser interpretada como uma lista de desreguladores endócrinos conhecidos ou prováveis (USEPA, 2010).

Entre as listas de DEs que vêm sendo apresentadas com diferentes substâncias consideradas suspeitas de interferir no sistema endócrino, há poucos fármacos listados, podendo-se citar o dietilestilbestrol (DES) e o EE2. Contudo, há relatos que a administração de fármacos como a bromocriptina e a dopamina antes da puberdade, dependendo do tempo e da duração da exposição, diminui a prolactina, a circulação dos níveis de androgênios, e ainda interfere no desenvolvimento da próstata e vesículas seminais (KOVACEVIC *et al.*, 1982; SUESCUN *et al.*, 1985 *apud* STOKER *et al.*, 2000).

Segundo Stoker *et al.* (2000), a exposição a uma variedade de compostos farmacêuticos e ambientais alteram drasticamente o desenvolvimento na puberdade, que é um período de rápidas alterações endócrinas e morfológicas. Essa preocupação foi reconhecida pelo Comitê Consultivo de Testes e Triagem de DEs (*Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee* – EDSTAC) dos EUA, o qual reconheceu a necessidade de desenvolver e de padronizar um protocolo para avaliar o impacto de compostos considerados desreguladores endócrinos (EDC) na fase da puberdade.

Ainda não há consenso na comunidade científica quanto a uma estratégia definitiva para determinar se uma substância química é um desregulador endócrino. Várias substâncias químicas estão sendo testadas e há inúmeras outras a serem testadas para avaliar a atividade endócrina potencial. Contudo, ainda não há uma lista definitiva para substâncias consideradas DEs (KIM *et al.*, 2007). Definir quais desses compostos devem ser investigados constitui um desafio tanto para os cientistas como para as autoridades sanitárias.

5.2 Sistema endócrino

Uma vez que diversas substâncias químicas podem interferir no sistema endócrino, apresenta-se no presente item uma visão geral desse sistema, suas glândulas e os hormônios produzidos por elas.

O sistema endócrino consiste das seguintes glândulas: gônadas, tireoide, adrenal e pituitária, as quais produzem diferentes tipos de hormônios. Muitas outras células no corpo humano também produzem hormônios, tais como os músculos dos ventrículos do coração e as células epiteliais, espalhadas no estômago e no intestino.

Na Figura 5.1, pode-se observar a localização das principais glândulas e tecidos endócrinos do corpo, exceto a placenta, que é uma fonte adicional de hormônios sexuais.

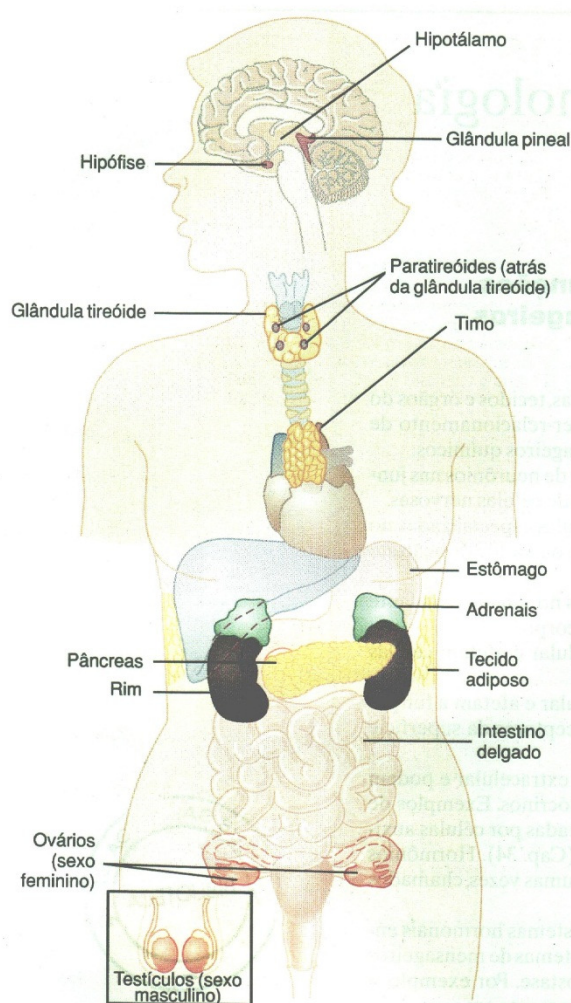


Figura 5.1 – Locais anatômicos das principais glândulas e tecidos endócrinos.

Fonte: Guyton e Hall, 2006.

Pode-se dizer que o sistema endócrino é similar a uma rede de comunicação, o qual possui transmissores, sinais e receptores (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

Os sistemas nervoso e endócrino frequentemente agem juntos na regulação fisiológica. O sistema nervoso exerce controle sobre todo o corpo através dos nervos, sendo que alguns

neurônios funcionam como células endócrinas. Por sua vez, o sistema endócrino transmite suas mensagens hormonais para todas as células por secreções no sangue e fluidos extracelulares.

Muitos desses sistemas de mensageiros químicos interagem entre si para alcançar a homeostase, ou seja, seu equilíbrio interno, desempenhando papel fundamental na regulação de diversas funções corporais, tais como o metabolismo, o crescimento, o desenvolvimento, o equilíbrio hidroeletrolítico, a reprodução etc.

Segundo Guyton e Hall (2006), as diversas atividades das células, tecidos e órgãos do corpo humano são coordenadas pelo inter-relacionamento de vários tipos de sistemas de mensageiros químicos, podendo-se citar os seguintes:

- i) *neurotransmissores*: são liberados por terminais de axônios² de neurônios nas junções sinápticas³ e atuam localmente para controlar funções de células nervosas;
- ii) *hormônios endócrinos*: são liberados por glândulas ou células na corrente sanguínea, influenciando a função das células em outra parte do corpo;
- iii) *hormônios neuroendócrinos*: são secretados por neurônios na corrente sanguínea e influenciam a função de células em outro local do corpo;
- iv) *hormônios parácrinos*: são secretados por células no líquido extracelular e afetam células vizinhas de um tipo diferente;
- v) *hormônios autócrinos*: são secretados por células no líquido extracelular e afetam a função das mesmas células que os produziram, ligando-se aos receptores da superfície celular; e
- vi) *citocinas*: são peptídeos⁴ secretados por células no líquido extracelular e podem funcionar como hormônios autócrinos, parácrinos ou endócrinos.

² *Axônios*: prolongamento único de uma célula nervosa, por onde se transmite o estímulo nervoso.

³ *Junções sinápticas*: comunicação entre os neurônios que se dá por meio das terminações neurais (pré-sináptico), para o neurônio receptor (pós-sináptico).

⁴ *Peptídeo*: molécula composta de dois ou mais *aminoácidos* ligados covalentemente por ligações peptídicas.
Aminoácido: molécula orgânica que contém pelo menos um grupamento amina e um grupamento carboxila.

A maioria dos hormônios circula no sangue comunicando-se com as células. Contudo, um dado hormônio usualmente atinge apenas um número limitado de células, que são chamadas de células-alvo. Isso ocorre porque uma célula-alvo tem receptores para esse hormônio, possibilitando a produção de uma resposta.

Quanto à sua estrutura química, pode-se dividir os hormônios em três classes:

- i) as proteínas e os polipeptídeos:* a maioria dos hormônios compõe-se de proteínas e de polipeptídeos. Esses hormônios variam em tamanho e podem ser pequenos peptídeos, com até três aminoácidos, como, por exemplo, o hormônio liberador de tireotropina. Também podem ser proteínas com quase 200 aminoácidos, como o hormônio do crescimento e a prolactina. Os hormônios polipeptídicos e protéicos são sintetizados e armazenados em vesículas secretoras, até que sejam solicitados;
- ii) os esteróides:* a estrutura química dos hormônios esteróides é semelhante à do colesterol e, na maioria dos casos, eles são geralmente sintetizados a partir do próprio colesterol e normalmente não são armazenados; e
- iii) os derivados de aminoácidos tirosina:*⁵ os dois grupos de hormônios derivados da tirosina são os hormônios da tireoide e os da medula adrenal. Eles são formados pela ação de enzimas nos compartimentos citoplasmáticos⁶ das células glandulares.

A Tabela 5.2 apresenta as glândulas endócrinas, os hormônios que elas secretam, suas principais funções e suas estruturas químicas.

⁵ Um dos aminoácidos polares, sem carga elétrica, que compõem as proteínas, caracterizado pela cadeia lateral curta na qual está presente um anel aromático e um grupamento hidroxila.

⁶ Citoplasma: fluido de aparência gelatinosa, rico em moléculas orgânicas e organelas, presente no interior das células e que circunda o núcleo; citoplasto.

Tabela 5.2 –
Glândulas endócrinas, hormônios e suas funções e estruturas.

Glândula/ Tecido	Hormônios	Principais Funções	Estrutura Química
Hipotálamo	Hormônio liberador de tireotropina (TRH)	Estimula a secreção do hormônio tireostimulante (TSH) e prolactina	Peptídeo
	Hormônio liberador de corticotropina (CRH)	Causa liberação de hormônio adrenocorticocorticotrópico (ACTH)	Peptídeo
	Hormônio liberador do hormônio do crescimento (GHRH)	Causa liberação do hormônio do crescimento	Peptídeo
	Hormônio inibidor do hormônio do crescimento (GHIH)	Inibe a liberação do hormônio do crescimento	Peptídeo
	Hormônio liberador de gonadotropinas (GnRH)	Causa liberação do hormônio luteinizante (LH) e do hormônio folículo-estimulante (FSH)	Peptídeo
	Dopanimana ou fator inibidor da prolactina (PIF)	Inibe a liberação de prolactina	Amina
Hipófise anterior	Hormônio do crescimento	Estimula a síntese protéica e o crescimento global das células e tecidos	Peptídeo
	Hormônio tireostimulante (TSH)	Estimula a síntese e a secreção dos hormônios da tireoide (tiroxina e triiodotironina)	Peptídeo
	Hormônio adrenocorticocorticotrópico (ACTH)	Estimula a síntese e a secreção de hormônios adrenocorticais (cortisol, androgênios e aldosterona)	Peptídeo
	Prolactina	Promove o desenvolvimento das mamas femininas e a secreção de leite	Peptídeo
	Hormônio folículo-estimulante (FSH)	Causa crescimento de folículos nos ovários e maturação de espermatozoides nas células de Sertoli nos testículos	Peptídeo
	Hormônio luteinizante (LH)	Estimula a síntese de testosterona nas células de Leydig dos testículos; estimula a ovulação, a formação de corpo lúteo e a síntese de estrogênio e progesterona nos ovários	Peptídeo
Hipófise posterior	Hormônio antidiurético (HAD) (também chamado de vaso pressina)	Aumenta a reabsorção de água pelos rins e causa vasoconstrição e aumento da pressão arterial	Peptídeo
	Ocitocina	Estimula a ejeção de leite das mamas e contrações uterinas	Peptídeo
Tireoide	Tiroxina (T4) e triiodotironina (T3)	Aumentam as taxas de reações químicas na maioria das células, aumentando assim a taxa metabólica corporal	Amina
	Calcitonina	Promove a deposição de cálcio nos ossos e diminui a concentração do íon cálcio do líquido extracelular	Peptídeo

Tabela 5.2 –
Glândulas endócrinas, hormônios e suas funções e estruturas (continuação).

Glândula/ Tecido	Hormônios	Principais Funções	Estrutura Química
Córtex adrenal	Cortisol	Tem múltiplas funções metabólicas para o controle do metabolismo de proteínas, carboidratos e gorduras; também tem efeitos antiinflamatórios	Esteróide
	Aldosterona	Aumenta a reabsorção de sódio renal, a secreção de potássio e a secreção do íon hidrogênio	Esteróide
Medula adrenal	Norepinefrina, epinefrina	Mesmos efeitos que a estimulação simpática	Amina
Pâncreas	Insulina (células β)	Promove a entrada de glicose em muitas células, e, deste modo, controla o metabolismo dos carboidratos	Peptídeo
	Glucagon (células α)	Aumenta a síntese e a liberação de glicose do fígado para os líquidos corporais	Peptídeo
Paratireoide	Paratormônio (PTH)	Controla a concentração do íon cálcio no soro por aumento da absorção de cálcio pelo intestino e rins e liberação de cálcio dos ossos	Peptídeo
Testículos	Testosterona	Promovem o desenvolvimento do sistema reprodutor masculino e as características sexuais	Esteróide
Ovários	Estrogênios	Promovem o crescimento e o desenvolvimento do sistema reprodutor feminino, das mamas e das características sexuais secundárias femininas	Esteróide
	Progesterona	Estimula secreção de “leite uterino” pelas glândulas endometriais uterinas e promove desenvolvimento do aparelho secretor das mamas	Esteróide
Placenta	Gonadotropina coriônica humana (HCG)	Promove o crescimento do corpo lúteo e a secreção de estrogênios e progesterona pelo corpo lúteo	Peptídeo
	Somatotropina humana	Provavelmente ajuda a promover o desenvolvimento de alguns tecidos fetais, bem como as mamas da mãe.	Peptídeo
	Estrogênios	Ver ações dos estrogênios nos ovários	Esteróide
	Progesterona	Ver ações da progesterona nos ovários	Esteróide
Rim	Rinina	Catalisa a conversão do angiotensinogênio em angiotensina I (atua como enzima)	Peptídeo
	1,25-Diidroxicolecalciferol	Aumenta a absorção intestinal de cálcio e mineralização óssea	Esteróide
	Eritropoetina	Aumenta a produção das hemácias	Peptídeo
Coração	Peptídeo natriurético atrial (ANP)	Aumenta a excreção de sódio pelos rins, reduz a pressão arterial	Peptídeo
Estômago	Gastrina	Estimula a produção de HCl pelas células parietais	Peptídeo
Intestino delgado	Secretina	Estimula as células acinares pancreáticas a liberar bicarbonato e água	Peptídeo
	Colecistoquinina (CCK)	Estimula a contração da vesícula biliar e liberação de enzimas pancreáticas	Peptídeo
Adipócitos	Leptina	Inibe o apetite, estimula termogênese	Peptídeo

Fonte: Guyton e Hall (2006).

A grande variedade de hormônios, cada um deles com funções diversas sobre os organismos dos animais, dificulta a avaliação da interferência dos DEs sobre esses organismos, que pode se dar por vários mecanismos.

5.3 Receptores hormonais e mecanismos de ação dos DEs sobre os animais

Uma célula estimulada tem de 2.000 a 100.000 receptores hormonais. Os receptores hormonais são proteínas grandes que podem estar localizados na membrana da célula-alvo, em seu citoplasma ou em seu núcleo. A primeira ação de um hormônio é ligar-se a receptores específicos na célula-alvo. Normalmente, um receptor é específico para um único hormônio. Dessa maneira, um determinado hormônio atuará sobre um tecido específico (GUYTON e HALL, 2006).

Quando o hormônio combina com seu receptor, geralmente tem início uma cadeia de reações na célula, fazendo com que cada etapa subsequente seja ativada, de modo que até pequenas concentrações do hormônio podem produzir algum efeito. Quando as células não possuem receptores para hormônios, não há como produzir qualquer resposta.

Segundo Birkett e Lester (2003), os distúrbios endócrinos ocorrem quando os desreguladores endócrinos interagem com o hormônio receptor, alterando o padrão de resposta natural do sistema endócrino.

Os DEs, quando atuam como hormônios imitadores, podem ligar-se ao receptor e ativar uma resposta. Esse efeito é chamado agonístico. Por outro lado, se os DEs ligarem-se ao receptor e nenhuma resposta for produzida, o hormônio natural não conseguirá interagir. Trata-se do efeito antagonístico. Pode-se observar na Figura 5.2 representações gráficas das respostas obtidas pela combinação do hormônio com o receptor e dos efeitos mencionados.

À medida que ocorrem efeitos agonístico e antagonístico em um mesmo receptor, mudanças sutis na conformação do receptor ocorrem, para que ele dê conta de realizar suas atividades biológicas em resposta às interferências ocasionadas pelos DEs. Outros efeitos que podem ocorrer no sistema endócrino são interrupções da síntese e da remoção dos hormônios e de seus receptores e interação com os múltiplos sistemas hormonais.

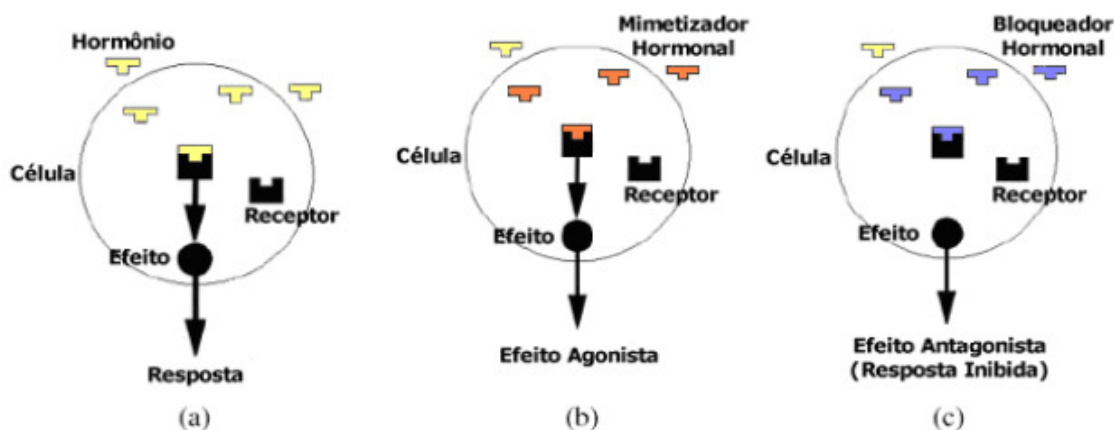


Figura 5.2 – Respostas obtidas pela combinação dos hormônios com os receptores.

Fonte: Birkett e Lester, 2003.

A maioria dos DEs são moléculas pequenas e portanto imitam ou antagonizam pequenos hormônios, tais como hormônios esteróides e tireoide. Os DEs podem eliminar os hormônios naturais responsáveis pela homeostase e os processos de desenvolvimento e reprodução (BIRKETT E LESTER, 2003). A Tabela 5.3 apresenta os diferentes mecanismos de ação utilizados pelos desreguladores endócrinos.

Tabela 5.3 –
Diferentes mecanismos de ação utilizados pelos desreguladores endócrinos.

Mecanismos de ação	Definição
Imitadores	Um desregulador endócrino quando imita um hormônio natural é capaz de se ajustar ao hormônio receptor. Ele ocupa o lugar do receptor, enviando mensagens aos genes receptores. Quando mensagens são enviadas em tempo errado, ou excesso de mensagens são produzidas, ocasionam efeitos adversos sobre as funções biológicas. As funções biológicas a serem afetadas dependerão do hormônio que está sendo imitado.
Estimuladores	Alguns desreguladores endócrinos são capazes de estimular a formação de mais hormônios receptores sobre ou dentro das células, causando múltiplos sinais. Este efeito leva à amplificação tanto dos hormônios naturais quanto dos externos.
Bloqueadores	Quando alguns desreguladores endócrinos ocupam o lugar do receptor na célula, são capazes de bloquear o hormônio natural. Isto pode aumentar ou diminuir o efeito sobre os genes. Isto dependerá se o bloqueador é mais ou menos potente que o hormônio que está sendo bloqueado. Substâncias químicas bloqueadores ou agonizantes dos hormônios são chamadas de andrógenos ou anti estrógenos.
Descarregadores endócrinos	Outro mecanismo de ação do desreguladores endócrinos é quando eles aceleram a metabolização e eliminação dos hormônios do corpo, levando a depleção do hormônio.
Descarregadores de enzimas	Os desreguladores endócrinos podem interferir com as enzimas que são requeridas na metabolização dos hormônios no sistema. Com a inativação das enzimas necessárias para eliminação dos hormônios, mais hormônios que o necessário (ou mais que os saudáveis) permanecem ativos. O contínuo contato com o corpo faz com que sejam enviados mais sinais que o normal ou sinais em tempo inapropriado.

Tabela 5.3 –

Diferentes mecanismos de ação utilizados pelos desreguladores endócrinos (continuação).

Mecanismos de ação	Definição
Destruidores	Os desreguladores endócrinos também podem destruir os hormônios naturais ou sua habilidade de exercer suas funções corretamente. Eles cumprem as funções dos hormônios naturais, atuando de forma direta ou indireta, alterando sua estrutura, impedindo assim, que o hormônio se adapte ao receptor. A destruição do hormônio pode ocorrer devido à alteração do padrão da síntese hormonal. A exposição aos DEs também podem alterar o balanço do hormônio natural dentro no organismo humano, elevando os níveis de hormônios acima do normal, podendo causar a feminilização do macho se os níveis de estrogênio ficarem acima dos níveis de testosterona.

Fonte: Birkett e Lester (2003).

5.4 Efeitos relatados de contaminação por etinilestradiol

Em 1962, a bióloga norte-americana Rachel Carson relatou problemas ocasionados à vida selvagem pela contaminação química e alertou que todos os organismos estão expostos a algum tipo de contaminação química, desde o momento da concepção (CARSON, 2002).

Os efeitos causados pelos DEs observados em espécies selvagens vêm aumentando a preocupação quanto a possíveis danos que essas substâncias possam causar à saúde humana, devido à semelhança entre o sistema receptor hormonal animal e o humano. Há relatos de que a contaminação com pesticidas organoclorados, em lagos da Flórida, ocasionou alteração da maturação sexual de jacarés, provocando desenvolvimento retardado e anormalidade sexual (GUILLETT e EDWARDS, 2008).

Concentrações de estradiol entre 1 a 10 ng · L⁻¹ e 100 ng · L⁻¹, ocasionaram a síntese da vitelogenina⁷ em trutas arco-íris, peixes machos da família do salmão e em peixes da família das carpas, respectivamente. Quando essas espécies foram expostas a concentrações de estrona, observou-se que a resposta à produção de vitelogenina foi de 2 a 5 vezes menor do que quando foram expostas a concentrações de estradiol (ROUTLEDGE *et al.*, 1998).

Estudos relatam que a exposição a DEs durante o desenvolvimento fetal e durante a primeira infância, mesmo em doses baixas, da ordem de micro a nanogramas por litro, pode provocar efeitos profundos, não observados em adultos, como redução da capacidade mental e má-

⁷ Vitelogenina é uma proteína precursora da gema de ovo liberada por fêmeas de vivíparos e várias espécies de peixes.

formação genital. Birkett e Lester (2003) menciona que filhas de mulheres que usaram o estrogênio sintético dietilestilbestrol durante a gravidez, para evitar o aborto espontâneo, apresentaram mais problemas no sistema reprodutivo e câncer de vagina.

A avaliação do efeito potencial de baixas concentrações de compostos estrógenos no ambiente vem sendo considerada prioridade de pesquisa. Diversos estudos vêm sendo realizados para avaliar a relação entre a concentração e os efeitos adversos provocados pelos DEs (WHO, 2002). Na Tabela 5.4 são apresentados exemplos de efeitos endócrinos em animais machos.

Tabela 5.4 –
Exemplos de efeitos endócrinos em animais machos expostos experimentalmente a DEs durante o período pré-natal ou perinatal.

Produto químico	Modo de ação	Espécies e período de exposição	Doses e rota	Efeitos*
E ₂	agonista do receptor de estrógeno	rato – uma geração	0,05 a 60 µg na dieta (0,003-4,12 mg/kg/d)	A 10 e 50 µg: redução do peso e atrofia dos testículos e epidídimos; degeneração do tubo seminífero; redução da motilidade e do número de espermatozóides; nenhum efeito no número das células de Sertoli
E ₂	agonista do receptor de estrógeno	camundongo 13 a 19 dias de gestação	25 a 300 µg por camundongo (subcutaneamente)	A 25 e 100 µg: aumento do peso da próstata
EE2	agonista do receptor de estrógeno	camundongo 0 a 17 dias de gestação	0,002 a 200 µg/kg/d (oralmente)	A 0,02 a 2 µg · kg · d: aumento do peso da próstata
DES	agonista do receptor de estrógeno	camundongo 11 a 17 dias de gestação	0,002 a 200 µg/kg/d (oralmente)	A 0,02 a 2 µg · kg · d: aumento do peso da próstata

*Doses nesta coluna indicam a dose mais baixa na qual o efeito foi observado.
Fonte: WHO (2002).

Como os DEs normalmente imitam ou têm ação contrária aos hormônios naturais, a relação dose-resposta é bastante controversa. Os hormônios naturais, frequentemente mais potentes do que os DEs exógenos, estão presentes no organismo nas concentrações necessárias às funções fisiológicas. Por isso, as considerações de dose-resposta dos DEs são normalmente diferentes de outras substâncias químicas que estão presentes no ambiente mas que não atuam diretamente sobre o sistema endócrino. Relatos de efeitos de baixas doses de DEs são objeto de intensa pesquisa. A relação dose-resposta varia em função das diferentes substâncias e dos mecanismos endócrinos estudados. O tempo de exposição é considerado fator crítico para o entendimento da relação dose-resposta tanto no ser humano quanto nos animais, no

surgimento de câncer e de efeitos adversos aos sistemas reprodutor, neurológico e imunológico (WHO, 2002).

De acordo com o *Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors* (WHO, 2002), é difícil comparar dados oriundos de estudos distintos sobre os problemas ocasionados pelos DEs ao ser humano, pois frequentemente tais dados são coletados em períodos diferentes, usando planos de amostragem e condições de exposição também diferentes. Considerações quanto à duração da exposição e quanto ao momento em que esta se deu dificultam ainda mais as comparações, pois se a exposição ocorrer durante o período de desenvolvimento do ser humano, poderá influenciar, mais tarde, suas funções na vida adulta.

A Tabela 5.5 apresenta a toxicidade – concentração sem efeito observável (*no observable effect concentrations*: NOEC) e concentração mais baixa com efeito observável (*lowest observable effect concentrations*: LOEC) – do esteróide estrogênio EE2, associados ao tempo de exposição para diferentes organismos aquáticos, compilados por MEPBC (2010) para o Ministério do Meio Ambiente da Província da Colúmbia Britânica (Canadá).

Tabela 5.5 –
Toxicidade do 17 α -etinilestradiol para diferentes organismos aquáticos.

Espécies	Concentração (ng · L ⁻¹)	Duração	NOEC (ng · L ⁻¹)	LOEC (ng · L ⁻¹)
Plantas aquáticas				
<i>S. subspicatus</i> (algas verdes)	54.000	3 dias	NOEC	Biomassa
	<100.000	3 dias	NOEC	Biomassa
	<100.000	3 dias	NOEC	Taxa de crescimento
Anfíbios				
<i>Xenopus</i> (<i>Silurana</i>) <i>tropicalis</i> (frog)	<784	42 dias	NOEC	Razão entre machos e fêmeas
<i>Rana pipiens</i>	<1.000	134-162 dias	NOEC	Diferenciação de gônadas e razão entre machos e fêmeas
<i>Rana sylvatica</i>	<1.000	76 dias	NOEC	Diferenciação de gônadas e razão entre machos e fêmeas
<i>Rana pipiens</i>	1.482	42 dias	LOEC	Morfologia e desenvolvimento
<i>Rana temporaria</i> (sapo)	2,3 27,0	40 dias 40 dias	NOEC LOEC	Razão entre machos e fêmeas
X. (<i>Silurana</i>) <i>tropicalis</i> (sapo)	2,0 20,0	32 dias 32 dias	NOEC LOEC	Razão entre machos e fêmeas

Tabela 5.5 –
Toxicidade do 17 α -etinilestradiol para diferentes organismos aquáticos (continuação).

Espécies	Concentração (ng · L⁻¹)	Duração	NOEC (ng · L⁻¹)	LOEC (ng · L⁻¹)
Invertebrados				
<i>P. antipodarum</i> (lesma)	100	63 dias	NOEL	Produção de embriões
<i>D. magna</i>	387.000	21 dias	NOEC	Reprodução
	100.000	21 dias	NOEC	Reprodução
	500.000	21 dias	NOEC	Reprodução
	1.000.000	21 dias	LOEC	
	387.000	21 dias	NOEC	
<i>B. calyciflorus</i> (rotífero)	202.000	3 dias	NOEC	Número de fêmeas
<i>S. crystalline</i> (cladóceros)	100.000	3 gerações	NOEC	Reprodução
<i>C. reticulate</i> (cladóceros)	200.000	3 gerações	NOEC	Reprodução
<i>N. spinipes</i> (copédopo marinho)	50.000	18 dias	NOEC	Reprodução
<i>T. battagliai</i> (copédopo marinho)	>100.000	21 dias	NOEC	Reprodução, razão entre machos e fêmeas, fecundidade
<i>G. pulex</i> (anfípode)	100	100 dias	NOEC	Razão entre machos e fêmeas, tamanho da população
<i>H. azteca</i> (anfípode)	100	273 dias	NOEC	Reprodução
<i>C. tantan</i>	2.300.000	10 dias	EC25	Crescimento
	800.000	10 dias	EC10	Crescimento
	4.100.000	10 dias	LC50	Sobrevivência
<i>H. azteca</i>	600.000	10 dias	EC25	Crescimento
	20.000	10 dias	EC10	Crescimento
	1.100.000	10 dias	LC50	Sobrevivência
Zooplankton	7-220	4 semanas	LOEC	Abundância, diversidade
<i>M. cornuarietis</i> (lesma)	50	180 dias	NOEC	Impossex, cogeneses; 'super fêmea'
	<0.1	180 dias	NOEC	
<i>L. stagnalis</i> (lesma lacustre)	50	70 dias	NOEC	Tamanho do ovo, razão entre machos e fêmeas, emergence, produção de ovos
	100	21 dias	NOEC	
<i>Hydra vulgaris</i> (Cnidarian-FW)	100.000	42 dias	NOEC	Reprodução sexual
Peixes				
<i>P. promelas</i>	1,0	21 dias	LOEC	Produção de ovos
	1,0	301 dias	NOEC	Reprodução (F0)
	4,0	301 dias	NOEC-VTG	
	4,0	301 dias	LOEC	
	1,0	28 dias	NOEC	
	>1,0	28 dias	LOEC	Reprodução (F1)
	2,0	289 dias	MATC	Feminilização crescimento intrínseco
	3,1-3,4	289 dias	LOEC	
	0,32	150 dias	NOEC	Reprodução
	1,0	150 dias	LOEC	
1,0	60 dias	NOEC		
	3,5	60 dias	LOEC	Ovipositor index

Tabela 5.5 –
Toxicidade do 17 α -etinilestradiol para diferentes organismos aquáticos (continuação).

Espécies	Concentração (ng · L ⁻¹)	Duração	NOEC (ng · L ⁻¹)	LOEC (ng · L ⁻¹)
Peixes				
	3	21 dias	NOEC	
	0,1	21 dias	NOEC-VTG	Fertilização de ovos
	1,0	21 dias	LOEC-VTG	
	4,0	14 dias	LOEC	VTG induction
<i>D. rerio</i>	5,0	40 dias	NOEC	
	0,5	40 dias	NOEC-VTG	Reprodução (F0)
	50	40 dia s	LOEC (agudo)	
	0,5	210 dias	NOEC	
	5,0	210 dias	NOEC-VTG	Reprodução (F1)
	5,0	210 dias	LOEC	
	3,0	42 dias	NOEC	
	3,0	42 dias	NOEC-VTG	Reprodução
	0,05	75 dias	NOEC	
	1,67	75 dias	LOEC	Múltiplos efeitos
	1,67	28 dias	NOEC	
	3,0	28 dias	LOEC	Transição das gônadas
	1,0	90 dias	NOEC	
	1,0	90 dias	NOEC-VTG	Razão entre machos e fêmeas
	10,0	90 dias	LOEC	
	1,0	60 dias	NOEC	
	1,0	60 dias	NOEC-VTG	Gametogênese masculina
	10,0	60 dias	LOEC	
	10,0	60 dias	NOEC	
	1,0	60 dias	NOEC-VTG	Gametogênese feminina
<i>D. rerio</i>	1,0	60 dias	NOEC	
	1,0	60 dias	NOEC-VTG	Não especificado
	10,0	60 dias	LOEC	
	1,0	40 dias	NOEC	
	1,0	40 dias	NOEC-VTG	Razão entre machos e fêmeas
	10,0	40 dias	LOEC	
	1,0	28 dias	LOEC	Não especificado
	25,0		NOEC	
	2,5	21 dias	NOEC-VTG	Feminilização
	<10.0	60 dias	NOEC	
	>10.0	60 dias	NOEC-VTG	Razão entre machos e fêmeas
	10,0	60 dias	LOEC	
	0,31	75 dias	NOEC	
	1,0	75 dias	LOEC	Reprodução
	0,31	177 dias	NOEC	
	1,1	177 dias	LOEC	Reprodução (F0)
	0,36	162 dias	NOEC	
	2,0	162 duas	LOEC	Reprodução (F1)
<i>O. letipes</i>	2	120-180 dias	NOEC	
	10	120-180 dias	LOEC	Reprodução
	26	21 dias	NOEC	
	32	21 dias	NOEC-VTG	Não especificado
	488	21 dias	LOEC	
	0,2	14 dias	NOEC	
	5,0	14 dias	NOEC-VTG	Reprodução e desenvolvimento
	500	14 dias	LOEC	
	<0,1	100 dias	NOEC	
	0,1	100 dias	LOEC	Feminilização

Tabela 5.5 –
Toxicidade do 17 α -etinilestradiol para diferentes organismos aquáticos (continuação).

Espécies	Concentração (ng · L ⁻¹)	Duração	NOEC (ng · L ⁻¹)	LOEC (ng · L ⁻¹)
Peixes				
	1,0	60 dias	NOEC	Razão de machos, ovo de 14dias
	10,0	60 dias	LOEC	Razão de machos, ovo de 14dias
	10,0	60 dias	NOEC	Razão de fêmeas, ovo de 14dias
<i>C. variegates</i>	2,0	59 dias	NOEC	Produção; nascimento; taxa de sobrevivência por 7 dias
	20,0	59 dias	LOEC	
	20,0	43 dias	NOEC	Produção; nascimento; taxa de sobrevivência por 7 dias;
	200	43 dia s	LOEC	qualidade do sêmen
<i>O. mykiss</i>	<16,0	62 dias	NOEC	Viabilidade do embrião
	16,0	62 dias	LOEC	
	11,2	21 dias	NOEC	GSI(índice gonassomático)
	2,0	21 dias	LOEC	Crescimento testicular reduzido (GSI)
	0,2-1,13	14 dias	NOEC	Indução de VGT na fêmea
	1,0-7,6	14 dias	LOEC	
<i>P. reticulata</i>	44	108 dias	NOEC	Reprodução; razão de machos
	112	108 dias	LOEC	
<i>R. rutilus</i>	0,3	720 dias	NOEC	
	4,0	720 dias	NOEC-VTG	Reversão sexual
	4,0	720 dias	LOEC	
<i>A. fulvesens</i>	60	25 dias	NOEC	GSI
<i>Pomatoschistus minutus</i>	6.0		LOEC	Atraso na maturação dos machos, comportamento sexual, produção de ovos
<i>M. margarita</i>	4,5-8,1	3 anos	LOEC	Bioquímico
<i>G. aculeatus</i>	10	12 dias	NOEC	Preparação do ninho

Fonte: MEPBC (2010).

Os resultados da Tabela 5.5 mostram que a toxicidade de EE2 varia muito e depende do tipo de organismo, de sua idade e do tempo de exposição do contaminante. Em geral, enquanto as plantas aquáticas e os invertebrados parecem ser mais tolerantes aos efeitos do EE2, diferentes espécies de peixes mostraram-se bastante sensíveis. Para concentrações menores ou iguais a 1,0 ng · L⁻¹, em 23 dos 41 estudos realizados, ou seja, em mais de 50% deles, observaram-se efeitos, como na produção de ovos, na reprodução e desenvolvimento, na fertilização de ovos etc. Os organismos com o sistema endócrino em desenvolvimento (embriões e recém-nascidos) são mais vulneráveis à ação dos DEs.

Como há vários organismos que vêm sendo contaminados de alguma forma por substâncias consideradas DEs, é fundamental conhecer e procurar eliminar as fontes de contaminação e estabelecer limites, de forma a não permitir que se causem danos ao ambiente e aos seres vivos.

5.5 Fontes de contaminação de DEs e estudos de risco sobre o hormônio etinilestradiol

A contaminação do meio ambiente por DEs pode ocorrer via ar, água, solo, sedimentos e alimentos, dentre outros. Os efeitos dessas substâncias em seres vivos dependem de sua concentração no ambiente, das características dos compostos, de fatores como a capacidade lipofílica, a persistência, a bioacumulação, o tempo de exposição, os mecanismos de biotransformação etc. Alguns compostos, quando sofrem biotransformação, resultam em metabólitos ou subprodutos tão ou mais danosos que os compostos originais.

Uma enorme variedade de substâncias químicas industriais e de hormônios naturais vem sendo encontrada em águas superficiais, sendo que muitas dessas substâncias podem dissolver-se na água ou ligar-se a materiais particulados. O presente trabalho voltou-se, por um lado, para a contaminação de corpos d'água por EE2 e, por outro lado, para sua remoção por diferentes técnicas de tratamento de água. Ambos esses assuntos vêm sendo objeto de diversos estudos em todo o mundo, pois a água, além de ser o *habitat* de inúmeras espécies, várias das quais respiram por ela, também é consumida pelo homem e por espécies terrestres.

O nível de contaminação de um corpo d'água muitas vezes está relacionado com a degradação da substância química que foi lançada nele. A degradação depende das características físico-químicas dos compostos, que por sua vez podem se comportar de formas distintas no ambiente. Também atuam sobre os processos de degradação fatores abióticos, como o aumento de temperatura, a luz solar e as condições aeróbias. Outros processos, como a hidrólise, a oxidação e as reações fotoquímicas, também podem transformar as substâncias químicas no ambiente. Contudo, suspeita-se que alguns DEs não são facilmente degradados, pois possuem estrutura química que desfavorecem a biodegradação, a fotólise, a hidrólise ou a volatilização, levando ao aumento de sua meia vida no ambiente (WHO, 2002).

A contaminação dos corpos d'água pode se dar tanto de forma pontual quanto difusa. Quando há um ponto específico de entrada nos corpos d'água, como descargas de efluentes de ETEs, de indústrias, de fazendas ou de esgotos doméstico *in natura*, a contaminação é considerada pontual. Quando não há um ponto definido de contaminação no corpo d'água, como, por exemplo, contribuição de solos agrícolas, considera-se a contaminação difusa.

Águas subterrâneas também podem ser contaminadas por DEs. A intensidade dessa contaminação vai depender da quantidade e do tipo de contaminante, da capacidade de retenção do solo e da diluição das águas subterrâneas.

De acordo com o relatório do Seminário de Água para Consumo Humano realizado em Bruxelas em 2003, a maioria das águas superficiais e algumas das águas subterrâneas da Europa estão contaminadas com DEs, normalmente em baixas concentrações. Em efluentes de estações de tratamento de água (ETAs), foram detectadas concentrações baixas, variando em nanogramas por litro ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$), de alguns pesticidas (atrazina, simazina e metabolitos), bisfenol A, e vários ftalatos e alquilfenóis etoxilatos. Não foram detectados hormônios naturais ou sintéticos nos efluentes das ETAs analisadas. Contudo, os dados disponíveis são insuficientes para se tirar conclusões, pois poucos países fazem monitoramento de DEs, sendo necessários mais dados para confirmações das ocorrências de DEs na água tratada.

A carência de dados ecotoxicológicos gera dificuldades para avaliar os riscos ocasionados pelos DEs e para estabelecer estratégias que visem a fixar limites de microcontaminantes tanto em corpos d'água quanto na água para consumo humano, mas alguns países já estão fazendo estudos com o intuito de alcançar estas metas (HUSCHEK *et al.*, 2004).

Huschek *et al.* (2004) realizaram um estudo na Alemanha para avaliar o potencial de risco no meio ambiente de substâncias contidas em remédios, sendo escolhidos os mais vendidos (venda anual superior a 5.000 kg). O estudo foi conduzido utilizando o guia da Agência Européia de Medicamentos (*European Medicines Agency* – EMEA). Para o cálculo de avaliação de risco, levou-se em consideração o valor da concentração previsível no ambiente (*predicted environmental concentration* – PEC) e da concentração previsível sem efeito (*predicted no effect concentration* – PNEC). A PEC é calculada considerando a pior hipótese, a dose diária máxima, a porcentagem de produtos que entram no mercado e uma estimativa da quantidade consumida do fármaco selecionado. Para o etinilestradiol o valor dessa relação (PEC /PNEC) ficou acima de uma unidade, sendo considerado um contaminante com potencial de risco para o ambiente. Nesse caso, os autores recomendam que sejam analisados os efeitos do EE2 na água, em sedimentos e seus efeitos específicos em microrganismos e, ainda, que se façam estudos de bioacumulação.

Jjemba (2006) avaliou o efeito de fármacos sobre o ambiente aquático, associando parâmetros farmacocinéticos ao comportamento dos fármacos no ambiente. Esse autor propôs uma

equação para classificar os fármacos de acordo com o potencial ecotoxicológico (EP), que leva em consideração o tempo total de residência do composto no ambiente, a concentração encontrada no ambiente e a concentração sem efeito observável (*No observable Effect Concentration* – NOEC). Segundo o autor, o EP para o EE2 foi de 500, considerado um potencial de risco elevado.

Em um estudo realizado na Suécia para avaliar os efeitos de fármacos no ambiente, foram selecionados vinte e sete ingredientes ativos, concluiu-se que os hormônios estradiol e EE2 apresentam riscos ao ambiente aquático. Os critérios de escolha para avaliar os microcontaminantes foram: estatística de venda, meia vida, biodegradabilidade e ocorrência no meio ambiente (CARLSSON *et al.*, 2006).

Zuccato, Castiglioni e Fanelli (2005), também avaliaram a contaminação do ambiente aquático por fármacos, sendo que para o EE2 todas as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção.

A Tabela 5.6 apresenta dados do modelo de risco formulado pelo Conselho do Condado de Estocolmo Apoteket AB e pela Corporação Nacional de Farmácias Suecas em 2003.

Tabela 5.6 –
Classificação do risco para esteróides quanto à persistência, biocumulação e toxicidade.

Substâncias	Risco	PBT***	Persistência**	Bioacumulação**	Toxicidade**
Estradiol	alto	9	3	3	3
Etinilestradiol	alto	9	3	3	3
Estriol	não pode ser excluído	6*	3*	0	3*
Progesterona	não pode ser excluído	–	–	–	–
Testosterona	não pode ser excluído	3	0	0	3

* Ainda há incertezas dos valores apresentados.

**O valor atribuído varia de 0 a 3, quanto maior o valor, maior o risco.

***Índice PBT (soma dos índices de persistência + bioacumulação + toxicidade) pode variar de 0 a 9. Quanto maior o valor do índice, mais perigoso o contaminante para o meio ambiente.

Fonte: <http://www.janusinfo.se/v/About-the-environment-and-pharmaceuticals/Environmentally-classified-pharmaceuticals/Genito-urinary-system-and-sex-hormones/?id=12502>.

No Brasil, Bastos, Bevilacqua e Mierzwa (2009) estimaram as concentrações máximas de 17 β -estradiol e EE2 de modo a não causar efeito adverso à saúde (valores para efeito adverso não observado – VMD) utilizando a metodologia de avaliação qualitativa de risco (AQR) como ferramenta para formulação de critérios de qualidade de água para consumo humano e medidas de controle.

Para fins de simulação, considerou-se: *i*) índice de ingestão tolerável (IDT) de $0,2\text{mg}/\text{kg}_{\text{mc}} \cdot \text{dia}$ para um fator de incerteza (F_i) de 100; *ii*) fração do IDT atribuída para consumo (F_a) variando entre 0,1 – 1; e *iii*) massa corporal de 5, 10 e 60 quilos e consumo de água de 0,75, 1,0 e 2 litros por dia para lactente, criança e adulto respectivamente. Quando se considerou o F_a de uma unidade, foi observado que, para um adulto, os VDM estimados para o 17β -estradiol e para o EE2 foram de 246 e de $6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

No mesmo estudo, os autores estimaram, levando em consideração a maior concentração de EE2 encontrada nos mananciais da região metropolitana de Belo Horizonte e de São Paulo, hipóteses de risco, em função da relação entre as concentrações máximas encontradas no manancial, $36,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para o 17β -estradiol e de $54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para o EE2, e o VMD na água tratada para o 17β -estradiol de $246 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e para o EE2 de $6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. O valor obtido para o 17β -estradiol foi de 0,14 e para o EE2 foi de 9. Neste caso, o risco de contaminação por EE2 pela água ingerida é muito maior (BASTOS, BEVILACQUA E MIERZWA 2009).

Wenzel, Müller e Ternes (2003) também estimaram, por meio de concentrações de 17β -estradiol de $2,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e de EE2 de $1,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ encontradas na água tratada, quais seriam as concentrações desses microcontaminantes a que um adulto poderia estar exposto pela ingestão de água, considerando um consumo diário de 2 L. Os valores de 17β -estradiol e de EE2 foram $4,2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \times \text{dia}$ ou $0,068 \text{ ng}/\text{kg}_{\text{mc}} \times \text{dia}$ e de $2,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $0,047 \text{ ng}/\text{kg}_{\text{mc}} \times \text{dia}$, respectivamente.

De acordo com MEPBC (2010), não há normas de qualidade da água para proteger a água doce ou a vida marinha, que considere os hormônios. O Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CIMI) vem analisando diversos estudos na tentativa de estabelecer uma diretriz, de maneira a proteger a vida aquática no ambiente canadense. Em função de dados obtidos na literatura, Caldwell *et al.* (2008) *apud* MEPBC (2010) recomenda uma concentração de $0,35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de EE2, de forma a proteger a biota de efeitos adversos ocasionados por DEs em água superficiais.

5.6 Estrogênios naturais e sintéticos

Segundo Streck (2009), os esteróides constituem-se de uma estrutura de três anéis de carbono hexagonais e um pentagonal, à qual se agrupam vários grupos funcionais. Todos os esteróides podem ser derivados do colesterol, conforme pode ser observado na Figura 5.3.

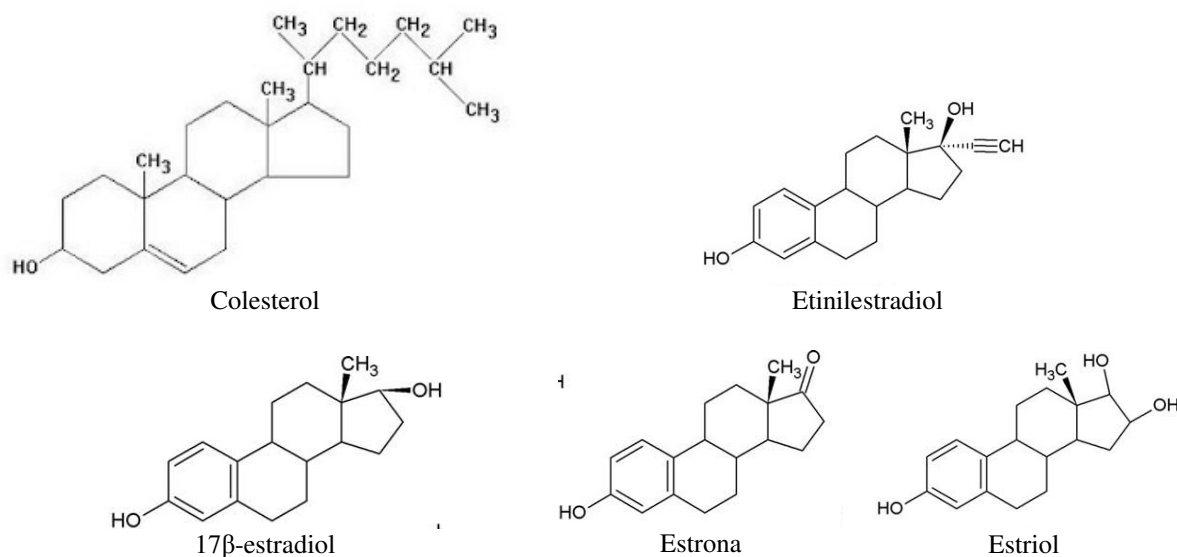


Figura 5.3 – Estrutura de compostos esteróides.

Fonte: Streck, 2009 (adaptado).

Os três principais estrogênios naturais (estradiol, estriol e estrona) são esteróides C₁₈ que diferem no estado de oxidação de seu anel de cinco carbonos.

Os estrógenos sintéticos (EE2 e mestranol) são derivados do estradiol. Com frequência são chamados de hormônios femininos, mas indevidamente, uma vez que estão presentes também no sexo masculino.

As estruturas químicas do 17β-estradiol e do EE2 são bastantes semelhantes. A diferença entre elas é que no estradiol só existe uma hidroxila ligada ao anel de cinco membros, enquanto no EE2 existe um grupo etino e uma hidroxila ligados ao anel. O anel fenólico nas duas estruturas é responsável pelo encaixe no sítio receptor podendo gerar atividade estrogênica (STRECK, 2009).

Johnson, Belfroid e Di Corcia (2000) estimaram as excreções diárias de estrogênios por seres humanos, quer naturais, quer pelo uso de anticoncepcionais, conforme mostrado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 –
Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por seres humanos.

Categoria	estrona	17β-estradiol	estriol	17α-etinilestradiol
Homens	3,9	1,6	1,5	–
Mulheres na menstruação	8	3,5	4,18	–
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	–
Mulheres grávidas	600	259	6000	–
Mulheres que tomam anticoncepcional	– ⁽¹⁾	– ⁽¹⁾	– ⁽¹⁾	35

⁽¹⁾Não informado

Fonte: Johnson *et al.* (2000).

Atualmente, a maioria das formulações de pílulas contraceptivas contém etinilestradiol e tem como ingrediente ativo, normalmente, a progesterona. Já o mestranol é usado raramente. Além de contraceptivos, os estrogênios sintéticos são também prescritos para o tratamento de desordem na menopausa.

A Figura 5.4 apresenta um modelo da estimativa do EE2 excretado pelo corpo, elaborado por Johnson e Williams (2004), considerando uma dose ingerida de $26 \mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$. Calcula-se que aproximadamente 43% do EE2 ingerido sejam metabolizados no organismo e que o restante (57%) seja excretado pela urina e pelas fezes em sua forma original (30%) ou como conjugados de EE2 (27%). Do EE2 que está na forma de conjugado, 70% estão em forma inativa de glicuronídeos e 10% como sulfato. Os glicuronídeos são desconjugados para a forma de EE2 por meio de ação de enzimas produzidas por bactérias encontradas no esgoto, que transformam os compostos inativos em compostos ativos e passíveis de causarem efeitos prejudiciais à saúde dos animais (PURDOM *et al.*, 1994 *apud* CAMPANI, MARQUES e MÜLLER, 2010). Nesse modelo, estima-se que aproximadamente 40% do EE2 sejam expelidos pelo organismo e que $10,5 \mu\text{g}/\text{dia}$ vão para o esgoto.

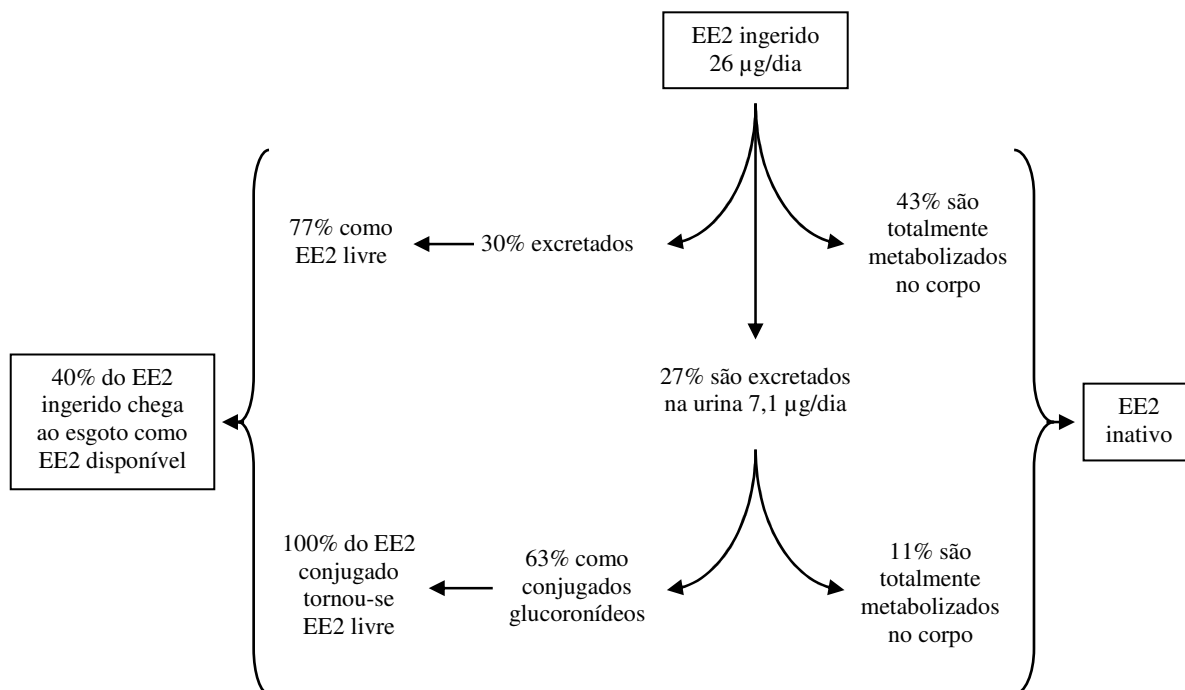


Figura 5.4 – Estimativa de excreção de EE2.

Fonte: Johnson e Williams, 2004 (adaptado).

As propriedades físico-químicas dos hormônios, tais como coeficiente de partição ($\log K_{ow}$), solubilidade e coeficiente de sorção ($\log K_o$), vêm sendo estudadas com o objetivo de compreender o comportamento desses compostos tanto no ambiente quando durante o tratamento de esgoto e de água.

A Tabela 5.8 apresenta propriedades físico-químicas de hormônios naturais e sintéticos. De acordo com Clouzot *et al.* (2008), todos os estrogênios são compostos não voláteis, com pressão de vapor entre 9×10^{-13} e 3×10^{-9} Pa. Observa-se que o coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) é maior que 3 para todos os compostos, exceto para o estriol. Substâncias com $\log K_{ow} > 3$ são consideradas hidrofóbicas, tendo maior capacidade de sorção nos sedimentos e, conseqüentemente, maior tendência a bioacumular. Nota-se ainda que os compostos são considerados pouco solúveis em água.

Segundo Jjemba (2006), fármacos com solubilidade menor que $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ são considerados poucos solúveis; entre $0,2-10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, levemente solúveis; entre $11-100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, moderadamente solúveis e maior que $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, muito solúveis. Contudo, não há correlação entre a solubilidade e a biodisponibilidade dos compostos nos organismos alvos, nem com a proporção de fármacos excretados, nem com a concentração de DEs no ambiente

aquático. Observa-se ainda na Tabela 5.8 que há uma variação de mais de 200% no valor da solubilidade do EE2 na água. Entretanto, mesmo com esta variação tão acentuada, esse composto continua sendo classificado como pouco solúvel. Segundo a Farmacopeia Brasileira (1997) *apud* Bianchetti (2008), um composto é considerado insolúvel quando 10.000 partes de solvente são necessárias para dissolver uma parte do soluto.

Em águas superficiais, fatores como temperatura, pH, sais dissolvidos, materiais suspensos e substâncias húmicas podem interferir na solubilidade do composto. E ainda que moléculas com o peso molecular elevado e com ausência de grupos polares normalmente apresentam menor solubilidade em água.

Tabela 5.8 –
Propriedades físico-químicas de hormônios naturais e sintéticos.

Compostos	Massa molar (g · mol ⁻¹)	Solubilidade na água mg · L ⁻¹ a 20°C	Pressão de vapor (Pa)	log K _{ow}	K _{oc} (⁵)	pK _a (⁴)
Estrone	270,4	13	3x10 ⁻⁸	3,43	4882	-
17β-estradiol	272,3	13	3x10 ⁻⁸	3,94	3300	-
Estriol	288,4	13	9x10 ⁻¹³	2,81	-	-
17α-etinilestradiol	296,4	4,8 – 11,3 ⁽²⁾	6x10 ⁻⁹	3,67 - 4,15 ^(1 & 3)	4770	10,4
Testosterona	288,43 ⁽¹⁾	5,6 ⁽¹⁾	-	3,32 ⁽¹⁾	-	-

Fonte: Clouzot *et al.* (2008) e ⁽¹⁾ Ghiselli e Jardim (2007).

⁽²⁾ <http://www.chbr.noaa.gov/peiar/detail.aspx?substanceid=146>; Ferreira, 2008 adaptado.

⁽³⁾ O grau de hidrofobicidade de uma substância pode ser representado pelo coeficiente de partição octanol – água (K_{ow}), geralmente representado na forma logarítmica decimal (log K_{ow}), devido a seus valores, muitas vezes, excederem a valores da ordem de milhão.

⁽⁴⁾ pK_a: constante de acidez, AWWARF, 2007.

⁽⁵⁾ K_{oc}: Coeficiente de partição água carbono orgânico.

Em pH menor do que o pK_a os prótons ligados às duas hidroxilas do EE2 não estão dissociados, assim a substância não apresenta carga, diminuindo portanto sua afinidade com a água e facilitando sua adsorção em materiais hidrofóbicos.

Outro parâmetro que também vem sendo estudado é o coeficiente de sorção do carbono orgânico (log K_{oc}). Segundo Clouzot *et al.* (2008) na ausência de interações iônicas fortes, a sorção da substância química depende muito do teor de matéria orgânica no solo ou no sedimento, indicando, assim, se a substância ficará retida ou não no solo ou no material suspenso na água. O coeficiente de sorção aumenta com o aumento do coeficiente de partição. Quanto mais hidrofóbica a substância, maior será a sua afinidade pela matéria orgânica.

A sorção do EE2 sobre sedimentos de aquífero foi estudada por Ying, Kookana e Dillon (2003), obtendo-se um valor de $K_{oc} = 4840$ ($\log K_{oc}$ de 3,7), semelhante ao valor da Tabela 5.8, ou seja: $K_{oc} = 4770$ ($\log K_{oc}$ de 3,7). Esses valores representam sorção moderada.

Segundo Clouzot *et al.* (2008), o EE2 possui baixa biodegradabilidade (devido ao grupo de etinil no carbono 17) e moderada capacidade de sorção, sendo considerado o estrógeno mais persistente no ambiente.

Sob condições aeróbias, o EE2 tem meia vida entre 20 e 40 dias, enquanto que o E2 tem meia vida de um dia. Em dias ensolarados a degradação do EE2 pode aumentar devido à fotólise, reduzindo a meia vida de 20 dias para 1,5 dia. Já em condições anóxicas o EE2 tem se mostrado mais persistente (CLOUZOT *et al.*, 2008).

5.7 Relatos da presença de hormônios nos esgotos, em corpos d'água e em águas para consumo humano

Ternes *et al.* (1999) avaliaram a ocorrência de DEs no esgoto bruto e em ETEs da Alemanha e do Brasil. Tanto no Brasil quanto na Alemanha, a técnica utilizada para tratar o esgoto nas ETEs amostradas era o sistema de lodos ativados. Na ETE brasileira, havia também um filtro biológico que funcionava em paralelo com o tanque de aeração, sendo 71% do efluente do decantador primário conduzidos para o tanque de aeração e 29% para o filtro biológico. As concentrações médias encontradas no esgoto bruto da ETE da Penha, no Rio de Janeiro, dos estrogênios naturais 17β -estradiol e estrona, foram de $21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e $40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. A remoção obtida durante o tratamento de esgoto foi de 64,0% para EE2 no efluente do filtro biológico e acima de 99,9% para 17β -estradiol no efluente do tanque de aeração. Observa-se que o sistema de lodos ativados apresentou maior eficiência. As remoções tanto para a estrona quanto para o EE2 foram semelhantes, de 83% e 78%, respectivamente.

No esgoto bruto da Alemanha, perto de Frankfurt, as concentrações médias encontradas pelos autores foram de $15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de 17β -estradiol e de $27 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de estrona. A remoção desses compostos durante o tratamento de esgoto na Alemanha foi inferior às que foram alcançadas no Brasil. Esses resultados podem estar relacionados com os cuidados operacionais durante o tratamento, às diferenças entre as temperaturas médias das amostras entre os dois países, 2°C na Alemanha e 20°C no Brasil, influenciando assim, a atividade biológica dos organismos

envolvidos no tratamento e conseqüentemente diminuindo a eficiência do tratamento biológico. E ainda por serem maiores as concentrações de 17 β -estradiol e estrona encontradas no esgoto bruto no Brasil, torna-se mais fácil obter-se uma eficiência mais elevada. Contudo, as concentrações residuais podem ser semelhantes (TERNES *et al.*, 1999).

Kuch e Ballschmiter (2001) avaliaram a presença de estrógenos em efluentes de três ETEs que utilizam a técnica de tratamento de lodo ativado, nos rios *Nau* e *Danúbio*, a um quilômetro de distância do ponto de lançamento dos efluentes, e na saída de ETAs no sul da Alemanha. A Tabela 5.9 apresenta as concentrações de estrógenos mínima, média, máxima e a mediana encontradas durante o monitoramento. Observa-se que as concentrações máximas encontradas nos rios foram inferiores às concentrações máximas dos efluentes das ETEs. Isto é esperado por causa da diluição dos DEs no corpo d'água, e ainda pela baixa polaridade desses compostos: o log K_{ow} entre 2 e 4 favorece a sorção dos microntaminantes sobre o material suspenso e a remoção dos mesmos por sedimentação do material particulado.

Tabela 5.9 –
Concentrações de estrógenos mínima, média, máxima e mediana encontradas em amostras coletadas na Alemanha em efluentes de ETE, em rios e na saída de ETE.

Local e número de amostras	Compostos	(LOD)* (ng · L ⁻¹)	n>LD	Concentração mínima (ng · L ⁻¹)	Concentração máxima (ng · L ⁻¹)	Mediana (ng · L ⁻¹)	Média (ng · L ⁻¹)
Efluentes de ETE n = 16	Estrona	0,10	15	0,35	18	1,5	3,3
	17 α -estradiol	0,15	13	0,15	4,5	0,5	1,0
	17 β -estradiol	0,15	14	0,15	5,2	0,4	0,9
	17 α -etinilestradiol	0,10	14	0,1	8,9	0,7	1,4
Amostras do Rio n = 31	Estrona	0,10	29	0,10	4,1	0,4	0,70
	17 α -estradiol	0,15	8	0,15	2,0	0,4	0,60
	17 β -estradiol	0,15	14	0,15	3,6	0,3	0,60
	17 α -etinilestradiol	0,10	15	0,10	5,1	0,4	0,80

Tabela 5.9 –

Concentrações de estrógenos mínima, média, máxima e mediana encontradas em amostras coletadas na Alemanha em efluentes de ETE, em rios e na saída de ETE (continuação).

Saída das ETE n = 10	Estrona	0,05	4	0,20	0,60	0,40	0,40
	17 α -estradiol	0,10	1	0,30	0,30	0,30	0,30
	17 β -estradiol	0,10	5	0,20	2,1	0,30	0,70
	17 α -etinilestradiol	0,05	4	0,15	0,50	0,35	0,35

*LD = limite de detecção.

Fonte: Kuch e Ballschmiter (2001).

Percebe-se ainda, na Tabela 5.9, que o percentual das amostras com concentração de ETE acima do limite de detecção foi de 87,5%, 48,3% e 40% para os efluentes de ETE, do rio e na saída das ETEs, respectivamente. As concentrações máximas encontradas para todos os hormônios na água tratada foram inferior aos valores encontrados no rio, o que demonstra que as técnicas de tratamento utilizadas contribuíram para essa remoção. Todavia, os estrógenos, mesmo em concentrações baixas, podem causar efeito adverso a vários organismos, conforme pode ser observado nas Tabelas 5.4 e 5.5. Por isso é importante buscar alternativas de tratamento de esgoto e de água, a fim de se obter maiores remoções desses microcontaminantes.

Wang *et al.* (2005) investigaram a eficiência do processo de tratamento na remoção de DEs em uma estação de tratamento de água para reúso que utilizava as seguintes etapas para tratar a água: coagulação, floculação, filtração em membrana de microfiltração e ozonização, para tratar o efluente secundário vindo de uma ETE, que, por sua vez, tratava o esgoto utilizando o sistema de lodos ativados. Entre os compostos monitorados durante o tratamento da água para reúso pode-se citar: 17 β -estradiol, estrona e EE2.

Conforme pode ser observado na Tabela 5.10, após o tratamento da água para reúso, as concentrações de estrogênios naturais E1 e E2 sofreram redução significativa com relação às concentrações afluentes; contudo, não foram totalmente removidos. Isso pode ter ocorrido porque formas ativas de estrógenos foram liberadas de conjugados durante o tratamento. Estrógenos podem ser liberados como conjugados do ácido sulfúrico e do ácido glucurônico. Na forma de conjugados, não possuem atividade biológica direta, mas podem atuar como precursores, ou seja, formadores dos hormônios que, por sua vez, podem, durante o tratamento de esgoto, desfazer-se, voltando aos compostos de origem. Pesquisas têm mostrado que certas combinações de substâncias químicas podem apresentar efeitos

sinérgicos, ou seja, a interação de dois ou mais agentes combinados produz efeito maior do que os efeitos individuais dessas substâncias. Dessa maneira, compostos com diferentes modos de ação podem produzir efeitos toxicológicos interativos (WANG *et al.*, 2005).

Tabela 5.10 –
Concentrações de estrógenos, afluente à ETE, em amostras coletadas nas diferentes etapas do tratamento de água de reuso e a eficiência de remoção.

Estrógenos	Valores	Afluente	Coagulação/ floculação	Filtração em micro membrana	Ozonização	Eficiência de remoção ^b
E1	Min-max	2,0 – 6,0	1,3 – 5,4	<LD ^b – 3,3	<LD – 2,0	75%
	Mediana	3,1	2,8	1,5	0,8	
E2	Min-max	1,0 – 4,0	0,8 – 3,4	<LD – 2,9	<LD – 1,3	72%
	Mediana	2,5	2,0	1,4	0,7	
ETE	Min-max	<LD – 8,1	<LD – 6,7	<LD – 4,1	<LD – 3,4	71%
	Mediana	6,9	4,8	3,1	2,0	

^a Concentrações em ng L⁻¹

^b <LD: abaixo do limite de detecção.

Fonte: Wang *et al.* (2005).

Vê-se também na Tabela 5.10 que a eficiência de remoção dos estrogênios durante o tratamento, após a coagulação e a floculação da água para reúso, foi relativamente baixa: variou entre 15% e 23%. Após a filtração, a eficiência de remoção foi geralmente maior que 30% e, após a ozonização, a remoção foi superior a 40%. Observa-se que nenhum contaminante teve remoção superior a 75%.

Bila e Dezotti (2007) fizeram um estudo, usando dados obtidos na literatura em vários países, de concentrações médias de diversas substâncias químicas consideradas DEs e encontradas em afluentes e efluentes de ETEs, de corpos d'água e de água tratada. A Tabela 5.11 apresenta as concentrações compiladas de EE2, estradiol, estrona e estriol. Observa-se que nos efluentes das ETEs foram encontradas concentrações de estrógenos em todos os estudos, o que demonstra que o tratamento de esgoto não foi suficiente para remover os hormônios. Nota-se também que as concentrações dos hormônios em alguns corpos d'água foram mais elevadas do que os valores relatados em esgoto bruto e em efluentes de algumas ETEs, e isso pode ser devido à ocorrência de outros pontos de contaminação ao longo do curso dos corpos d'água, tanto pontuais quanto difusos. Também não podem ser descartados erros analíticos e ainda a mistura de diferentes compostos ao longo da extensão do rio, que pode ocasionar inúmeras reações químicas que aumentem concentrações de DEs. Concentrações livres de EE2, na forma inativa de glicuronídeo, são liberadas em águas superficiais através do

metabolismo de bactérias tanto no esgoto das estações de tratamento de esgoto quanto nos corpos d'água (TERNES *et al.*, 1999).

Tabela 5.11 –
Concentrações de 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estrona e estriol em afluentes e efluentes de ETE, no esgoto bruto e em amostras de água tratada, compiladas por Bila e Dezotti (2007).

Substância	Concentração no ambiente	Condições
17α-etinilestradiol	0,005-0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$	Afluente de ETE/França
	0,1-5,1 ng L^{-1}	Água biológica/Alemanha
	0,073 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água natural/ETE
	0,00015-0,0005 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água potável/Alemanha
	0,25-0,52 ng L^{-1}	Água superficial/ETE
	0,001-0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/França
	<0,1-4,3 ng L^{-1}	Água superficial/Países Baixos
	0,1-8,9 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Alemanha
	0,24-0,76 ng L^{-1}	Efluente de ETE/ETE
	0,003-0,0045 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/França
	0,2-7,0 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Inglaterra
	0,3-1,7 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Itália
	< 0,2-2,2 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Itália e Holanda
	< 0,2-7,6 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Países Baixos
	2 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Suécia
	< 0,5-10 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Itália e Holanda
	4,5 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Suécia
	2-17 ng L^{-1}	Lodo ativado de ETE/Alemanha
	0,9 ng g^{-1}	Sedimento marinho/Alemanha
	17β-Estradiol	11-17 ng L^{-1}
10-31 ng L^{-1}		Afluente de ETE/Itália
9 – 6 ng L^{-1}		Água natural/ETE
0,0002-0,002 $\mu\text{g L}^{-1}$		Água potável/Alemanha
0,15-3,6 ng L^{-1}		Água superficial/Alemanha
0,27-2,67 ng L^{-1}		Água superficial/ETE
1-3 ng L^{-1}		Água superficial/França
0,5-7,0 ng L^{-1}		Água superficial/Inglaterra
0,002-0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$		Água superficial/Itália
< 0,3-5,5 ng L^{-1}		Água superficial/Países Baixos
0,15-5,2 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Alemanha
0,48-3,66 ng L^{-1}		Efluente de ETE/ETE
5-9 ng L^{-1}		Efluente de ETE/França
2,7- 48 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Inglaterra
1,6-7,4 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Inglaterra
3-8 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Itália
<0,5-7 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Itália e Holanda
< 0,6-12 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Países Baixos
0,5 ng L^{-1}		Efluente de ETE/Suécia
<0,5-20 ng L^{-1}		Esgoto doméstico/Itália e Holanda
1,1 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Suécia	
5-49 ng L^{-1}	Lodo biológico de ETE/Alemanha	
2-12 $\mu\text{g} \cdot \text{mulher}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$	Naturalmente excretado na urina	
1,5 ng g^{-1}	Sedimento marinho/Alemanha	

Tabela 5.11 –
Concentrações de 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estrona e estriol em afluentes e efluentes de ETE, no esgoto bruto e em amostras de água tratada, compiladas por Bila e Dezotti (2007) (continuação).

Estrona	0,001-0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$	Afluente de ETE/França
	0,015-0,060 $\mu\text{g L}^{-1}$	Afluente de ETE/Itália
	0,027 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água natural/EUA
	0,2-17 ng L^{-1}	Água natural/Inglaterra
	0,2-0,6 ng L^{-1}	Água potável/Alemanha
	0,1-4,1 ng L^{-1}	Água superficial/Alemanha
	0,02 a 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/Brasil
	0,001-0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/França
	0,005-0,012 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/Itália
	< 0,1-3,4 ng L^{-1}	Água superficial/Países Baixos
	0,35-18 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Alemanha
	0,004-0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/França
	1,4-76 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Inglaterra
	6,4-29 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Inglaterra
	2,5-82,1 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Itália
	0,005-0,030 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/Itália
	<0,5-54 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Itália/Holanda
	< 0,4-47 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Países Baixos
	0,5 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Suécia
	20-132 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Itália
<0,5-75 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Itália/Holanda	
5,8 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Suécia	
16-37 ng g^{-1}	Lodo biológico de ETE/Alemanha	
2 ng g^{-1}	Sedimento marinho/Alemanha	
Estriol	0,01-0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$	Afluente de ETE/França
	0,023-0,048 $\mu\text{g L}^{-1}$	Afluente de ETE/Itália
	0,019 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água natural/EUA
	1,2-3,1 ng L^{-1}	Água natural/Inglaterra
	0,001-0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/França
	2-4 ng L^{-1}	Água superficial/Inglaterra
	0,002-0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/Itália
	< 0,5-28 ng L^{-1}	Água superficial/Países Baixos
	0,005-0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/França
	0,43-18 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Itália
	0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/Itália
	2-120 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Países Baixos
	24-188 ng L^{-1}	Esgoto doméstico/Itália

Fonte: Bila e Dezotti (2007), adaptado.

Duong *et al.* (2010), verificaram a ocorrência de compostos estrogênicos em afluentes e efluentes de ETEs e em corpos de água na Coreia do Sul, nos rios Yeongsan e Seomjin, e em sete outros países da Ásia: China (Rio Fenhe), Vietnã (em corpos d'água na cidade de Long Xuyen e áreas vizinhas), Camboja (Rio Siem Reap), Indonésia (na região de Cikamasan e Cisarua, aproximadamente 60 km de Jacarta), Malásia (em Tuaran, em áreas do Rio Salut), Tailândia (Rio Khong) e em Laos (Rio Ton). A Tabela 5.12 apresenta os resultados das concentrações de estrógenos, obtidos durante o monitoramento realizado na Coreia do Sul de

2005 a 2007. Observa-se que, no ano de 2005, as concentrações de estrona e de 17 β -estradiol encontradas no esgoto bruto e nas amostras da água dos rios foram inferiores às encontradas nos anos de 2007 e 2008 (Tabela 5.13). Talvez isso tenha ocorrido devido a um aumento dos pontos de contaminação nos rios e também devido à menor eficiência do tratamento de esgoto, podendo aumentar as concentrações por DEs nos corpos d'água. As concentrações de EE2 encontradas tanto nos efluentes das ETEs quanto nos rios ficaram abaixo do limite de detecção, que era de 5,0ng · L⁻¹.

Tabela 5.12 –
Concentrações médias de hormônios em ng · L⁻¹ de afluentes e efluentes de ETEs e em águas superficiais nos Rios *Somjin* e *Yeongsan* na Coréia do Sul.

Ano	Compostos	Concentração afluente (ng · L ⁻¹)	Concentração efluente (ng · L ⁻¹)	Concentração nos rios (ng · L ⁻¹)
2005	E1	12,7 ± 1.4	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1
	E2	8,1 ± 1.1	0,1 ± 0,01	3,5 ± 0,1
	EE2	13,1 ± 0.9	<LOD	<LOD
2006	E1	14,1 ± 1,7	0,3 ± 0,01	19,8 ± 2,4
	E2	8,4 ± 1,3	<LOD	4,2 ± 0,8
	EE2	23,8 ± 3,6	<LOD	<LOD
2007	E1	44 ± 5,1	8,8 ± 3,8	14,7 ± 3,6
	E2	18,6 ± 3,7	3,9 ± 1,7	4,3 ± 1.1
	EE2	<LOD	<LOD	<LOD

LOD - E1 e E2 0,5ng · L⁻¹; EE2 5,0ng · L⁻¹

Fonte: Duong *et al.* (2010) adaptado.

Observa-se, na Tabela 5.13, que as concentrações de estrona mais elevadas foram encontradas na Indonésia, no Vietnã e na China – 77,5 ng · L⁻¹, 62,4 ng · L⁻¹ e 38,6 ng · L⁻¹ respectivamente. Já as concentrações mais elevadas de EE2 foram encontradas no Vietnã 26,8 ng · L⁻¹ em 2007 e 28,6 ng · L⁻¹ em 2008. Isso pode estar relacionado com o fato de as amostras terem sido coletadas próximas a áreas densamente povoadas e com descarte de esgoto *in natura*. Na Indonésia, Tailândia e Malásia, as amostras foram coletadas em áreas rurais e a montante de rios, consideradas áreas não poluídas. No entanto, a maior concentração de estrona (77,5 ng · L⁻¹) foi encontrada em áreas com as mesmas características na Indonésia. Também foram encontradas concentrações de EE2 nessas áreas, o que demonstra que talvez esteja ocorrendo algum tipo de contaminação nos rios como, por exemplo, carreamento de fezes de animais para o corpo d'água.

Tabela 5.13 –
Concentrações médias em $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em águas superficiais na Coréia do Sul e em sete outros países da Ásia.

Local	Ano	Estrona	17β -estradiol	17α -etinilestradiol
Laos	2007	$4,5 \pm 0,6$	$6,4 \pm 0,5$	$22,4 \pm 2,3$
	2008	$4,9 \pm 1,1$	$4,6 \pm 0,3$	$19,7 \pm 2,1$
Comboja	2007	$38 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,5$	$20,7 \pm 2,4$
	2008	$15,4 \pm 23$	$8,9 \pm 0,8$	$23,4 \pm 2,8$
Vietnã	2007	$4,6 \pm 1,4$	$8,1 \pm 0,9$	$26,8 \pm 3,6$
	2008	$62,4 \pm 7,5$	$10,2 \pm 1,4$	$28,6 \pm 3,1$
China	2007	$5 \pm 1,2$	$8,8 \pm 1,1$	$21,8 \pm 2,4$
	2008	$38,6 \pm 4,6$	$9,5 \pm 1,3$	$24,4 \pm 3,1$
Indonésia	2007	$6,8 \pm 7,1$	$6,4 \pm 0,9$	$6 \pm 0,7$
	2008	$77,5 \pm 8,2$	$6,2 \pm 0,8$	$9,1 \pm 1,3$
Tailândia	2007	$2,9 \pm 3,6$	$6,1 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,8$
	2008	$26,1 \pm 2,4$	$7,5 \pm 0,5$	$10,4 \pm 1,1$
Malásia	2007	$4,4 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,6$
	2008	$6,5 \pm 0,9$	$2,3 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,9$
Coréia do Sul	2008	$2,3 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,7$	$4,5 \pm 0,6$
	2005-2008	$12,2 \pm 1,9$	$4 \pm 0,3$	<LOD

LOD - E1 e E2 $0,5\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; EE3 $5,0\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Fonte: Duong *et al.* (2010).

Adler *et al.* (2001) *apud* Wenzel, Müller e Ternes (2003) detectaram em águas subterrâneas, no sul e região central da Alemanha, a presença de EE2 e estrona, em 57% e 50% das amostras analisadas, respectivamente. As concentrações máximas encontradas foram de $0,6 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para EE2 e de $15 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de estrona. O 17β -estradiol não foi encontrado em nenhuma amostra. Contudo, após a hidrólise de hormônios conjugados, foi possível detectar a presença de 17β -estradiol em uma amostra e de estrona em todas as amostras analisadas.

Noppe *et al.* (2007) investigaram a ocorrência dos hormônios em estuários e ambientes marinhos, por dois anos no estuário do Rio Scheldt. O Rio Scheldt nasce no norte da França, a 350km à montante de Vissingen, na Holanda, e deságua no Mar Norte. Ao longo de sua extensão, o Rio recebe descartes industriais, esgotos domésticos e efluentes de ETEs. Foram coletadas amostras de água em diferentes pontos entre os anos de 2002 e 2004. A estrona foi encontrada em todas as amostras analisadas, sendo que a concentração máxima foi de $10 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. O estradiol foi detectado em três amostras, em concentrações que variaram de $0,25$ a $0,27 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Já as concentrações encontradas tanto para o estriol quanto para o EE2 foram menores que $0,25 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

A ocorrência de 31 DEs e de produtos de higiene pessoal e cosméticos – PPCPs – foi investigada em águas superficiais na Coréia do Sul. As amostras foram coletadas em dez pontos do Rio Han (dois a montante, quatro a jusante) e em quatro de seus tributários que recebem efluentes de ETEs. A maioria dos compostos alvos foi encontrada em 63% das amostras no rio *Han* e em 79% das amostras dos tributários avaliados. Os hormônios esteróides 17 β -estradiol, EE2, progesterona, e testosterona não foram detectados durante o monitoramento, ficando suas concentrações menores que o limite de detecção (1,0 ng · L⁻¹) tanto nas amostras do rio, quanto dos tributários (YOON *et al.*, 2010).

Em estudo similar, a presença de contaminantes persistentes orgânicos polares em 100 rios da Europa foi verificada por Loos *et al.* (2009). Entre os compostos encontrados, o 17 β -estradiol e o EE2 ficaram abaixo do limite de detecção – 5 ng · L⁻¹ – em todas as amostras.

Moreira (2008) realizou, entre fevereiro de 2007 e janeiro de 2008, o monitoramento de estradiol, nonilfenol e EE2 em três mananciais na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH): Rio das Velhas, Morro Redondo e Vargem das Flores. Estes mananciais são responsáveis, respectivamente, por cerca de 43%, 5% e 10% da água tratada da RMBH. Entre junho de 2007 e janeiro de 2008, também foram coletadas amostras para análises na saída das ETAs que tratam as águas desses mananciais. As ETAs do Rio das Velhas e do Morro Redondo utilizam o tratamento convencional, enquanto a de Vargem das Flores, neste período utilizava a filtração direta. As amostras para análises foram coletadas antes de se fazer a desinfecção com cloro. Contudo, tanto na ETA do Rio das Velhas, quanto na de Vargem das Flores faz-se o uso da pré-oxidação. Durante o estudo foram coletadas 24 amostras de água bruta e 12 de água tratada, para cada manancial e respectiva ETA, totalizando 72 amostras de água bruta e 36 de água tratada. A Tabela 5.14 apresenta as concentrações do 17 β -estradiol e do EE2 quantificadas durante o monitoramento. O 17 β -estradiol e o EE2 foram encontrados em 8% e 10% do total de amostras analisadas, respectivamente. Na maior parte das amostras, as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção. Observa-se ainda, que foram encontradas concentrações de EE2 na água tratada das ETAs de Morro Redondo – 14,8 ng · L⁻¹ – e na ETA do Rio das Velhas – 22,1 ng · L⁻¹. Conforme já comentado, o tratamento convencional não tem se mostrado eficaz para remoção de hormônio da água.

Tabela 5.14 –
Concentrações mínimas e máximas de 17 β -estradiol e de etinilestradiol em águas superficiais e na saída de ETAs da região metropolitana de Belo Horizonte

Local		Composto 17 β -estradiol			Composto: etinilestradiol		
		Número de amostras quantificadas	Concentração		Número de amostras quantificadas	Concentração	
			mínima (ng · L ⁻¹)	máxima (ng · L ⁻¹)		mínima (ng · L ⁻¹)	máxima (ng · L ⁻¹)
Rio das Velhas	Água bruta	4	1,5	36,8	2	3	15,5
	Água tratada	0	<LD	<LD	1	<LD	14,8
Vargem das Flores	Água bruta	1	<LD	21,3	3	6,7	54
	Água tratada	1	<LD	10	0	<LD	<LD
Morro Redondo	Água bruta	2	6,2	8,5	2	13	35
	Água tratada	1	<LD	5,9	2	7,9	22,1

Limite de detecção para 17 β -estradiol – LD=1,4 ng · L⁻¹

Limite de detecção para EE2 LD=0,9 ng · L⁻¹

Fonte: Moreira (2008).

Entre maio e dezembro de 2008, Moreira (2010) também realizou um estudo para avaliar a presença de microcontaminantes no Rio das Velhas, em Minas Gerais. O monitoramento foi realizado mensalmente no período de estiagem (maio a setembro) e no período de chuva (outubro a dezembro). As amostras foram coletadas em sete pontos diferentes do Rio, que recebe efluentes industriais e domésticos ao longo de seu curso, totalizando 56 amostras. O hormônio EE2 foi encontrado em apenas oito amostras, em concentrações que variaram de 5,6 a 63,8 ng · L⁻¹. Já o 17 β -estradiol foi encontrado em apenas uma amostra, na concentração de 62,6 ng · L⁻¹. Percebe-se que tanto a frequência quanto os valores das concentrações encontradas para o EE2 foram superiores aos valores relatados na Tabela 5.14 por Moreira (2008), o que pode indicar um aumento dos pontos de contaminação.

Mierzwa e Aquino (2009) investigaram a presença de estrogênios na região metropolitana de São Paulo, entre maio de 2007 e junho de 2009, em três mananciais: Rio Cotia e Reservatórios Billings e Guarapiranga. As concentrações de estrogênios encontradas variaram de 0,72 a 17,1 ng · L⁻¹, sendo detectadas com maior frequência no Rio Cotia e no Reservatório Billings. As concentrações de EE2 encontradas durante o monitoramento ficaram abaixo do limite de detecção – 0,5 ng · L⁻¹.

Verliefde *et al.* (2007), determinaram as concentrações de microcontaminantes em águas superficiais da Holanda e da região de Flandres (que compreende o norte da França, o oeste

da Bélgica e o sudoeste da Holanda) e em águas para consumo humano de outros países na Europa. A Tabela 5.15 apresenta as concentrações máximas de hormônios encontradas, o critério de seleção da substância para o estudo e o limite máximo – HHL, considerado pelo Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda, dentre outros estudos. Os valores das concentrações relatadas de 17 β -estradiol e EE2 na Holanda foram bastante semelhantes às concentrações na água tratada relatados por Kuch e Ballschmiter (2001) (Tabela 5.9). Observa-se na Tabela 5.15 que tanto para o EE2, quanto para o 17 β -estradiol, as concentrações encontradas ficaram abaixo do valor máximo permitido holandês (HHL). Percebe-se ainda que foram encontradas concentrações de 21,7 ng · L⁻¹ de estrona na água superficial de Flanders e na água tratada na Europa, o que demonstra a necessidade de maior controle desses contaminantes no tratamento de água.

Tabela 5.15 –
Concentrações máximas quantificadas de hormônios em águas superficiais e em águas para consumo humano, critério de seleção do microcontaminante e da concentração considerada limite para a saúde humana.

Compostos	Critério de seleção	Águas superficiais (ng·L ⁻¹)		Água tratada (ng · L ⁻¹)		HHL (ng·L ⁻¹)
		Flandres	Holanda	Países na Europa	Holanda	
17 β -Estradiol	Toxicidade elevada Risco de ser detectado	2,3	1,0	2,3	<0.4	7
17 α -etinilestradiol	Toxicidade elevada Risco de ser detectado	- ⁽¹⁾	0.4	<1	<0.4	7
Estrona	Toxicidade elevada Risco de ser detectado	21,7	3,4	21,7	<0.4	- ⁽¹⁾

(1) Dados não informados.

Fonte: <http://www.rivm.nl>; VMM, 2004; Mons, 2004; GWRC, 2003, 2004; Mons *et al.*, 2003; Witters *et al.*, 2003; van den Berg e Puijker, 2005 *apud* Verliefde *et al.* (2007), adaptado.

Entre março de 2006 e dezembro de 2007, Benotti *et al.* (2009) avaliaram a presença de 51 compostos orgânicos (20 fármacos, 25 DEs e 6 outros contaminantes) em amostras de 19 sistemas de tratamento de água nos Estados Unidos. As amostras foram coletadas tanto nas fontes de águas superficiais quanto nas amostras de água na saída da ETA e, ainda, em pontos da rede de distribuição da água dos sistemas analisados. A estrona foi encontrada em mais da metade das fontes de água analisadas. A Tabela 5.16 apresenta os valores máximos das concentrações dos hormônios encontradas por Benotti *et al.* (2009) durante o estudo, na água bruta, na saída do tratamento e no sistema de distribuição. Observa-se que no sistema de distribuição os compostos estrogênicos ficaram abaixo do limite de detecção após o tratamento de água.

Tabela 5.16 –

Concentrações dos hormônios encontradas em água superficiais, na saída da ETA e no sistema de distribuição de água durante o monitoramento realizado por Benotti *et al.*, 2009.

Contaminantes considerados DEs			
Microcontaminante	Águas superficiais concentração em ng · L ⁻¹	Águas na saída da ETA concentração em ng · L ⁻¹	Sistema de distribuição concentração em ng · L ⁻¹
17β-estradiol	17	<0,5	<0,5
estrona	0,90	<0,2	<0,2
17α-etinilestradiol	1,4	<1,0	<1,0
progesterona	3,1	0,57	<0,5
testosterona	1,2	<0,5	<0,5

Fonte: Benotti *et al.* (2009) – adaptado.

Entre a primavera e o outono de 2006, Sodré, Locatelli e Jardim (2009) realizaram um estudo em Campinas, São Paulo, para avaliar a presença de microcontaminantes, na água para consumo humano, em amostras coletadas em algumas residências da cidade. Entre os microcontaminantes avaliados, foram encontrados, apenas no período de seca, a estrona e o 17β-estradiol, cujas concentrações médias foram de 70 ng · L⁻¹ e 100 ng · L⁻¹, respectivamente. A estrona foi detectada apenas duas vezes e o estradiol, apenas uma vez. Não foi detectada a presença de EE2 durante o estudo. Observa-se que os valores encontrados na água para consumo humano pelos autores estão acima dos valores médios que vêm sendo relatados no mundo inteiro tanto para água tratada quanto para águas superficiais.

Lopes *et al.* (2010) avaliaram a presença dos estrogênios 17β-estradiol e estrona em águas superficiais e em água tratada na região de Jaboticabal, São Paulo. Foram coletadas amostras em quatro pontos diferentes: *i*) na nascente do Córrego Rico; *ii*) a uma distância de 8,8 km da nascente (após percorrer uma área urbana); *iii*) no ponto de captação de água para tratamento (a uma distância de 26,1 km da nascente) e *iv*) na saída da ETA. O estudo foi realizado no ano de 2006 no período de cheia (março, outubro e novembro) e no período de seca (agosto e setembro). A Tabela 5.17 apresenta os valores encontrados no estudo comparados com valores obtidos em outros países, inclusive com monitoramentos realizados também no Brasil.

Tabela 5.17 –

Concentrações em ng · L⁻¹ de hormônios encontradas em águas superficiais e em águas tratadas em diferentes lugares.

Ponto de coleta	Composto	Local	Fonte	Composto	Local
	17β-estradiol			Estrona	
Nascente	16,0-30,6	Brasil	Lopes <i>et al.</i> , 2010	<600	Brasil
	6-66	E.U.A.	Peterson, 2000	600	Brasil

Ponto de coleta	Composto	Local	Fonte	Composto	Local
	17 β -estradiol			Estrona	
Água superficial	1900-6000	Brasil	Ghiselli, 2006	3500-5000	Brasil
	<0,3-5,5	Holanda	Belfroid, 1999	<0,1-3,4	Holanda
	8,6-25,8	Brasil	Lopes <i>et al.</i> , 2010	N.D. ⁽¹⁾	EUA
	N.D. ⁽¹⁾	E.U.A.	Boyd, 2003		
	38-2510	Brasil	Sodré, 2007	<2,5-22	Espanha
	2100-2600	Brasil	Ghiselli, 2006	N.D. ⁽²⁾	Brasil
Água Tratada	6,8	Brasil	Lopes <i>et al.</i> , 2010	ND ⁽¹⁾	EUA
	N.D. ⁽¹⁾	EUA	Boyd, 2003		

ND não detectado

(1) Limite de detecção (LD) 0,3 ng L⁻¹ para estrona e 0,1 ng L⁻¹ para 17 β -estradiol

(2) Limite de detecção (LD) variou 2.400 e 3.300ng L⁻¹

(3) Limite de detecção (LD) 3,7 ng L⁻¹ para 17 β -estradiol e de 300 ng L⁻¹ para estrona

Limite de quantificação do método (LQ 7,5 ng L⁻¹ para 17 β -estradiol e de 600 ng L⁻¹ para a estrona.

Fonte: Lopes *et al.* (2010).

Diante dos estudos apresentados, percebe-se que há contaminação por DEs no esgoto bruto, nos efluentes de ETEs, nos corpos d'água e na água tratada, em diferentes concentrações e em vários lugares do mundo. Dessa forma, os animais podem ser contaminados quando ingerirem, inalarem ou tiverem contato pela pele com água que contenha substâncias químicas, que são então absorvidas pela corrente sanguínea (CROSBY, 1998 *apud* SIBALI, OKWONKWO e MCCRINDLE, 2010). Além disso, a exposição a baixos níveis de DEs, que bioacumulam com o tempo, pode levar a altos níveis nos corpos dos animais. Por isso, os animais que se encontram no topo da cadeia alimentar apresentam concentrações mais altas dessas substâncias que os organismos na base da cadeia. A presença dessas substâncias químicas nos organismos das fêmeas, por meio de ovos, placenta ou leite materno, expõe embriões, fetos e filhotes, o que pode afetar seu desenvolvimento (WHO, 2002). Observa-se ainda na Tabela 5.17 que as concentrações de 17 β -estradiol e de estrona encontradas por Ghiselli (2006) foram muito superiores aos valores relatados por outros autores.

Ainda não há um consenso quanto aos efeitos biológicos específicos ocasionados pelos DEs. Contudo, os relatos que vêm sendo apresentados, indicam que eles afetam a saúde dos animais. Os diferentes pontos possíveis de contaminação por uma diversidade de DEs e as dificuldades de se classificar substâncias como potenciais desreguladores endócrinos vêm sendo um grande desafio para a comunidade científica. Como os corpos d'água já estão, em sua maioria, contaminados por DEs, é fundamental removê-los durante o tratamento de água, para que a água tratada não seja mais uma forma de contaminação.

5.8 Estudos de remoção de DEs da água

No presente item são apresentados alguns estudos, em escala de bancada e em escala piloto, que dão ênfase à remoção de hormônios da água durante o tratamento.

5.8.1 Estudos de remoção de hormônios em escala de bancada

Chen *et al.* (2007) avaliaram, em escala de bancada, a remoção de estrona, 17β -estradiol, EE2, estriol da água do manancial de Chang-Hsing, que abastece a ETA de Sin-Dian Creek, a qual fornece água tratada à maior parte da população da cidade de Taipei, em Taiwan. Os ensaios de tratabilidade realizados em equipamento de *jar test* consistiam das seguintes etapas: pré cloração, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e pós cloração. Para a pré cloração adicionava-se $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio à água com pH entre 7,2 e 7,6, a qual era misturada por 10 min com uma rotação de 110 rpm. Em seguida fazia-se a coagulação com $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato de alumínio, tempo de mistura e rotação de 1 min e 100 rpm, respectivamente. Após a coagulação fazia-se a floculação da água, diminuindo a rotação do equipamento para 20 rpm, deixando-a flocular por 30min. Por último, fazia-se a sedimentação da água floculada por 30 min, com o pH entre 6,2 e 7,1. Após a sedimentação o sobrenadante era filtrado em um filtro rápido com vazão de $25 \text{ mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, o qual tinha camada suporte de 30 cm de pedregulho (tamanho dos grãos entre 2-50 mm). O meio filtrante era constituído de camada dupla: uma camada de areia com 51 cm de espessura e granulometria de 0,3-1,2 mm, a outra de antracito com 25 cm de espessura e granulometria de 0,6-2,4 mm. Após a filtração, a água era pós clorada usando-se o mesmo procedimento da pré oxidação. A Tabela 5.18 apresenta os resultados das concentrações dos hormônios iniciais e as encontradas em diferentes etapas do tratamento. Observa-se que a coagulação com sais de alumínio proporcionou remoção de hormônios entre 20 e 50%. Westerhoff *et al.* (2005) relataram remoções menores do que 10% para os mesmos hormônios utilizando o tratamento convencional. Contudo, essa diferença de remoção pode estar relacionada às características da água bruta ou à otimização dos parâmetros adotados no tratamento durante a realização de cada estudo.

Tabela 5.18 –
Remoção percentual de hormônios em diferentes etapas de
tratamento de água em estudo em escala de bancada.

Etapas do tratamento	Concentração inicial (ng · L ⁻¹)	Estrona	17β-estradiol	17α-etinilestradiol	Estriol
Pré Cloração	100	33,4 ± 9.2	19,1 ± 16.5	23,7 ± 5.1	28,0 ± 7.0
	500	34,8 ± 5.6	39,5 ± 4.8	28,3 ± 10.7	23,2 ± 6.0
Coagulação, floculação e sedimentação	100	37,3 ± 14.9	52, ± 4.1	17,3 ± 15.3	26,7 ± 9.2
	500	29,8 ± 3.0	35,7 ± 10.8	27,1 ± 7.9	20,0 ± 7.5
Filtração rápida	100	94,1 ± 5.6	96,3 ± 5.5	94,9 ± 5.4	92,4 ± 4.1
	500	98,1 ± 2.2 b	98,7 ± 1.0	98,4 ± 1.7	83,6 ± 7.6
Pós cloração	100	27,7 ± 17.2	22,4 ± 14.4	44,0 ± 5.8	31,5 ± 4.8
	500	25,3 ± 10.1	35,9 ± 12.9	16,7 ± 10.2	22,3 ± 8.4
Todo o processo	100	94,2 ± 4.8	88,4 ± 10.1	84,7 ± 6.3	84,7 ± 6.3
	500	90,5 ± 6.7	89,3 ± 3.6	93,3 ± 1.7	64,4 ± 2.9

Fonte: Chen *et al.* (2007).

No referido estudo de Chen *et al.* (2007), talvez o cloro utilizado na pré cloração tenha continuado a reagir com os microcontaminantes ao longo do tratamento, o que proporcionou maior remoção de hormônios do que no estudo de Westerhoff *et al.* (2005). Percebe-se ainda, no estudo de Chen *et al.* (2007), que a concentração inicial não interferiu na remoção dos microcontaminantes ao longo do tratamento, exceto para o E2, que teve maior remoção quando a concentração inicial foi menor, 100 ng · L⁻¹, fato também relatado por Westerhoff *et al.* (2005). A filtração rápida em areia e antracito contribuiu para remover ainda mais os compostos estrogênicos, chegando a mais de 90%, no entanto para o estriol, a remoção foi de 84%.

Os autores também analisaram água tratada na ETAs de Chang-Hing, sendo observado que em nenhuma das amostras foram detectados estrogênicos.

Westerhoff *et al.* (2005), em estudos em escala de bancada, avaliaram a remoção de diversos DEs e PPCPs. Foram coletadas amostras de três mananciais superficiais nos Rios Colorado, Ohio, Passaic e Suwanee nos Estados Unidos, as quais continham concentrações de DEs e de PPCPs inferiores a 10 ng · L⁻¹. Às amostras foram adicionados 62 tipos de DEs e PPCPs, com concentrações entre 10 e 250 ng · L⁻¹. A uma água preparada em laboratório foram adicionados matéria orgânica natural e 1,0 mM de bicarbonato de sódio como solução tampão. Essa água foi estocada e posteriormente filtrada para remoção do material particulado; depois, adicionavam-se 49 DEs/PPCPs diferentes.

Segundo os autores, a coagulação com doses inferiores a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ora de cloreto férrico, ora de sulfato de alumínio e de hidróxido de cálcio, não se mostrou eficaz para remoção dos compostos analisados, sendo que para EE2 não houve nenhuma remoção após a sedimentação. Para muitos dos compostos avaliados, as diferenças foram ocasionadas pelo fato de as amostras terem sido coletadas em fontes distintas e pelas variações das concentrações dos microcontaminantes nelas contidos não interferiram nos percentuais de remoção desses microcontaminantes. O uso do carvão AC800, fabricado por Acticarb, com dose de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de contato de 1 hora, de 4 horas e de 24 horas, proporcionou remoções de estradiol de 32, 58 e 84% respectivamente. Quando se utilizou o carvão fabricado por Calgon Carbon Corp., com dose de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de contato de 4 horas, a remoção de vários compostos foi acima de 90%. O aumento da dose de carvão para $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e o mesmo tempo de contato, ou seja, 4 horas, significou aumento relativamente baixo na remoção das substâncias que já tinham alcançado remoções acima de 90%. Contudo, para os compostos que não tinham alcançado esse valor, houve aumento na remoção.

Ainda no mencionado estudo de Westerhoff *et al.* (2005), em outros ensaios de bancada, também utilizando as águas dos Rios Colorado, Ohio, Passaic e Suwanee, foi avaliada a eficiência da coagulação com doses de sulfato de alumínio entre 30 e $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e de cloreto férrico de 8,3 a $38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, além do uso da cloração e da radiação ultravioleta na remoção de DEs (AWWARF, 2007). A Tabela 5.19 apresenta os resultados obtidos durante os testes de coagulação em bancada dos estrogênios. Os parâmetros operacionais para avaliar a eficiência da coagulação foram os seguintes: *i*) tempo de mistura rápida de 2 min, rotação 100 rpm; *ii*) tempo de floculação de 20 min, rotação de 30 rpm e *iii*) tempo de sedimentação de 1 hora. Após a sedimentação as amostras eram filtradas em filtros de fibra de vidro com diâmetros dos poros de $0,7 \mu\text{m}$. Observou-se que, com dose de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato de alumínio, houve remoção de 23 a 30% dos hormônios para a água do Rio Suwanee. Para a água do Rio Passaic, com a mesma dose de sulfato de alumínio, a remoção não chegou a 10%. Para o Rio Ohio, a remoção de hormônios foi inferior a 1%. Essa maior remoção para a água do Rio Suwanee pode estar relacionada à maior presença de matéria orgânica natural (MON), $4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e ao valor elevado da alcalinidade, $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, enquanto para os rios Passaic e Ohio os valores da MON e da alcalinidade eram $3,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e $3,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respectivamente. Segundo os autores, a remoção dos microcontaminantes pode ter ocorrido porque parte deles ficou retida ao material particulado, inicialmente na água bruta, ou porque ficou retida/adsorvida nos hidróxidos metálicos ou

precipitados de carbonato formados durante a coagulação. Foi observado que para compostos com $0 < \log K_{ow} < 5$ o percentual de remoção foi menor do que 10%. Já os mais hidrofóbicos, com $\log K_{ow} > 5$, tiveram remoções superiores para ambos os coagulantes utilizados (por exemplo, o benzo pireno teve remoção de 70% – valor não apresentado na Tabela 5.19). Essa constatação sugere que o coeficiente de partição pode fornecer indício do potencial de remoção de microcontaminante.

Segundo Tolls (2001) outros mecanismos, independentes da hidrofobicidade dos compostos – tais como: troca iônica, ponte de cátions na superfície das argilas, complexação das superfícies e ligações de hidrogênio – também parecem estar envolvidos na remoção dos microcontaminantes durante a coagulação. Esses fatores, no entanto, não são levados em conta para a normalização do carbono orgânico, sugerindo que a predição do $\log K_{oc}$ baseada no parâmetro de hidrofobicidade $\log K_{ow}$ não seria tão apropriada para avaliar o comportamento da sorção.

Remoções de estrona e de estriol acima de 70% e de EE2 acima de 84% foram obtidas, em escala de bancada, em estudo realizado por Bodzek e Dudziak (2006), quando se avaliou o tratamento convencional utilizando o hidróxido cloreto de alumínio (PAX-18) como coagulante. Esses autores observaram que as partículas e as substâncias húmicas contidas na água preparada em laboratório adsorveram os microcontaminantes. Contudo, eles não realizaram estudo em escala piloto para confirmar esses resultados e avaliar a viabilidade técnica.

Bianchetti (2008) avaliou a remoção de EE2 em escala de bancada, considerando a coagulação, floculação e sedimentação com e sem pré-oxidação. Para o estudo foram preparados, em laboratório, dois tipos de água: uma com turbidez de 10 ± 1 uT, outra com 100 ± 10 uT. Os demais parâmetros foram os mesmos para as duas águas: concentração teórica inicial de $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de EE2 e alcalinidade de $35,0 \pm 5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de carbonato de cálcio. Os coagulantes utilizados foram o sulfato de alumínio e o cloreto férrico; o oxidante foi o hipoclorito de sódio. Foi observado que o tratamento convencional não foi eficaz para remover o EE2, pois a remoção máxima ficou próxima a 20%, independente da dosagem e do tipo de coagulante utilizado ou da turbidez da água. Esse valor é semelhante aos que têm sido relatados na literatura. Já a pré oxidação com concentração de hipoclorito de sódio entre 1 a

$3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, independente do tempo de contato (5, 30, 60 min), alcançou remoção de aproximadamente 90%.

A Tabela 5.20 apresenta os valores de remoção de estrogênios do estudo da AWWARF (2007), em escala de bancada, quando se utilizou o cloro. Observa-se na Tabela 5.20 que para as águas dos Rios Colorado, Ohio e Passaic, com doses de cloro de 2,8, 3,5 e 3,8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente, houve remoção superior a 99% para os hormônios estradiol, estriol, estrona e EE2. Já para a água do Rio Suwanee, com dose de 6,75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, houve remoção de 97% para o estradiol e de 98% para o EE2. A MON provavelmente deve ter reagido com o cloro, sendo necessárias maiores doses para remoção dos DEs. Os hormônios progesterona e testosterona apresentaram remoções menores do que 65% para as água analisadas, exceto para a água do Rio Ohio, a qual, com dose de 2,8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro e pH de 5,5, as remoções foram de 93 e 95%, respectivamente. Esteróides fenólicos (17 β -estradiol, estrona, EE2, estriol) foram oxidados por cloro, enquanto esteróides cetonas (testosterona e progesterona) não foram efetivamente oxidados por cloro (WESTERHOFF *et al.*, 2005). O valor de pH mais baixo (5,5) contribuiu para melhor remoção da progesterona e da testosterona. Contudo, para os outros hormônios a variação do pH não fez diferença na remoção.

Segundo Pinkston e Sedlak (2004), a estrutura química do composto pode conduzir a uma razoável estimativa do potencial de remoção por oxidação com cloro. Compostos considerados mais reativos, com remoção superior a 80%, geralmente têm anéis aromáticos com amina, hidroxila ou grupos metóxi, que reagem rapidamente e seletivamente com o cloro. Os compostos menos reativos (remoção < 20%), com ausência de ligação C=C (ligação insaturada alifática), têm grupos funcionais que retiram elétrons (grupos carboxilas), ou contêm nitrogênio heterocíclico estável. Como a maioria das substâncias estrogênicas contém um anel fenólico em sua estrutura química, este, provavelmente, será oxidado em solução aquosa com cloro (AWWARF, 2007).

Em estudo realizado por Lee *et al.* (2003) para avaliar a remoção de E2 utilizando o cloro, foi observada diminuição do potencial estrogênico em paralelo à diminuição das substâncias químicas estrogênicas sob a influência do cloro livre. Para a completa eliminação da atividade estrogênica de E2 com uma dose inicial de 1,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro foi necessário tempo de contato de 36 horas. Observou-se que a atividade estrogênica diminuiu proporcionalmente à concentração de cloro e ao tempo de contato. No entanto, não foi possível especificar o que

teve efeito dominante na redução da atividade estrogênica induzida pelo E2: se foi a reação de oxidação da substância orgânica ou se foi a reação de substituição do cloro por carbono orgânico para formar compostos orgânicos clorados. Segundo os autores, os resultados podem ser estendidos para outras substâncias estrogênicas que contêm anel fenólico que provavelmente é oxidado por cloro. Contudo, deve-se identificar os níveis críticos de cloro residual junto com o mínimo de tempo de reação requerido para eliminação da atividade estrogênica na água a ser tratada. A cloração apresenta os benefícios de reduzir a atividade estrogênica e de ter efeito germicida, mas seu uso tem como desvantagem o aumento da formação de subprodutos indesejados, como os cloro-fenóis que conferem gosto e odor à água.

Observa-se na Tabela 5.21 os resultados da remoção de hormônios utilizando diferentes doses de radiação UV em outra etapa do estudo de bancada realizado pela AWWARF (2007). Doses de 40 mJ/cm², normalmente utilizadas para a desinfecção no tratamento de água, proporcionaram remoção máxima para água do Rio Colorado e para a água do Rio Suwanne, de 31%. Já para os rios Ohio e Passaic, esta remoção não chegou a 10% e 25% respectivamente. Com doses de 1000 mJ/cm², a remoção de estradiol, estrona, estriol e EE2 ficou acima de 80% para as águas de todos os rios. A remoção da progesterona e da testosterona foi menor do que 60% para todas as águas. Observa-se que a progesterona e a testosterona, quer quando se utilizou cloro, quer quando se utilizou a radiação UV, apresentou remoção menor do que 61% para a água de todos os rios, exceto para o Rio Ohio, o qual, com pH de 5,5, dose de cloro de 2,8 mg · L⁻¹ e tempo de contato de 24 horas, alcançou remoção superior a 90% (AWWARF, 2007).

A luz ultravioleta (UV) pode oxidar substâncias orgânicas presentes na água pelos seguintes mecanismos: *i*) por fotólise direta quando a irradiação ultravioleta quebra as ligações das moléculas orgânicas ou *ii*) indiretamente, quando a UV reage com a água ou constituintes inorgânicos presentes na água para formar radicais de hidroxil (HO*), nos processos conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs). Os radicais de hidroxil são formas intermediárias altamente reativas, ou seja, oxidantes não seletivos que reagem com os compostos orgânicos.

Processos oxidativos avançados (POAs), como ozônio com radiação ultravioleta (O₃/UV), foto Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) e fotocatalise (Ex. TiO₂/UV), vêm sendo investigados com o

intuito de avaliar a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos (PEREIRA *et al.*, 2011). A eficiência desses processos dependem da capacidade de certas substâncias químicas dissolvidas na água, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de absorver a luz UV e de gerar espécies muito reativas, tais como os radicais de hidroxila ($H_2O_2 + UV \rightarrow 2 HO^*$), os quais, por sua vez, reagem com a maioria dos compostos orgânicos.

Observa-se ainda na Tabela 5.21 que houve maior remoção para a maioria dos compostos alvos quando foram usadas altas doses de UV e também quando foi utilizado altas doses de UV juntamente com peróxido de hidrogênio e catálise bovina. O peróxido de hidrogênio não pareceu aumentar a remoção dos compostos quando comparado à UV sozinha. Essa aparente ineficiência, segundo os autores, provavelmente se deve ao metanol adicionado às amostras, previamente aos experimentos, para melhor dissolução dos compostos estudados. O metanol pode ter atuado como sequestrador de radicais de hidroxila, limitando, assim, a oxidação do contaminante alvo.

Rosenfeldt e Linden (2004) avaliaram a degradação do EE2 e do 17β -estradiol usando radiação UV com lâmpadas monocromáticas de baixa pressão e policromáticas de média pressão, com e sem adição de H_2O_2 . Para o estudo eles preparam uma água sintética, simulando uma água natural com pH de 6,8 e MON de $2,56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Com uma dose de UV de 1000 mJ/cm^2 procedente das lâmpadas de baixa pressão, eles observaram remoção aproximadamente de 2% para o EE2 e de 5% para o 17β -estradiol. Quando utilizadas as lâmpadas de média pressão, as eficiências de remoção de 17β -estradiol e de EE2 foram de 15 e 2%, respectivamente. Observa-se que esses valores foram muito inferiores aos relatados no estudo da AWWARF (2007).

Segundo Rosenfeldt e Linden (2004) sob as mesmas condições do ensaio anterior, mas com adição de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , a remoção para os dois microcontaminantes foi superior a 90%, evidenciando a maior eficiência da fotocatalise homogênea (UV/ H_2O_2) em relação à fotólise direta.

Liu B. e Liu X. (2004) estudaram em escala de bancada a remoção de 17β -estradiol e de estrona em soluções aquosas, por fotólise direta sob irradiação de lâmpadas UV de desinfecção (30 W, $\lambda_{\text{máx}}$ 253,7 nm) e lâmpada UV de mercúrio de alta pressão (125 W, $\lambda_{\text{máx}} \geq 365 \text{ nm}$). As concentrações iniciais dos microcontaminantes variaram de 3 a $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e foi

observado que ocorreu a fotólise direta tanto para o 17 β -estradiol quanto para a estrona. Os estrogênios foram decompostos por causa da quebra e oxidação dos anéis de benzeno e por causa da produção de compostos contendo grupos carboxila. Também houve um decréscimo da taxa de degradação em função do aumento das concentrações iniciais de estrogênios. Para avaliar a influência que o valor do pH da solução teve sobre a taxa de fotólise, considerou-se uma concentração de 10 mg · L⁻¹ dos compostos e variou-se o pH de 2 a 8, sendo observada maior taxa de fotólise para valores de pH entre 6,0 e 8,0.

A oxidação de micropoluentes orgânicos por ozônio vem sendo considerada uma alternativa para remover compostos com grupos funcionais, tais como aminas, sistemas aromáticos ativados (fenólicos) ou outras ligações duplas (VON GUNTEN, 2003). Assim sendo, o uso do ozônio pode ser mais eficiente para remover a atividade estrogênica relacionada com 17 β -estradiol e EE2, uma vez que grupos fenólicos têm afinidade para ligar-se ao receptor de estrogênio e provocar uma resposta estrogênica.

Tabela 5.19 –
Remoção de DEs por coagulação em escala de bancada.

	Rio Colorado			Rio Ohio			Rio Passaic			Rio Suwanee			
Sulfato de alumínio (mg · L ⁻¹)	30			35	35		40			40	40		
				(pH=5,5)	(pH=8,5)					(pH=5,5)	(pH=8,5)		
Cloreto Férrico (mg · L ⁻¹)	28			8,3			38			9.5			
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		
Estradiol	98	13	<1	59	<1	<1	94	2	0	9,5	24	3	11
Estriol	92	3	<1	-	-	-	89	<1	<1	-	-	-	-
Estrona	98	9	<1	-	-	-	98	5	7	-	-	-	-
Etinilestradiol	102	17	<1	139	<1	<1	99	0	<1	10	24	14	12
Progesterona	51	6	<1	9,8	<1	<1	45	<1	<1	4,3	23	16	18
Testosterona	95	17	<1	11	<1	<1	95	9	9	98	30	12	14

Fonte: AWWARF (2007) adaptado.

Tabela 5.20 –
Remoção de DEs por cloração em escala de bancada.

	Rio Colorado			Rio Ohio			Rio Passaic			Rio Suwanee		
Cloro (mg · L ⁻¹)	3,5	3,5		2,8	2,8		3,8	3,8		6,75	6,75	
pH	5,5	8,2		5,5	7,9		5,5	6,9		5,5	8,5	
Tempo (horas)	24	24		24	24		24	24		24	24	
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção
Estradiol	95	>99	>99	-	-	-	107	>99	>99	10	>97	>97
Estriol	104	>99	>99	-	-	-	99	>99	>99	-	-	-
Estrona	95	>99	>99	160	>99	>99	112	>99	>99	-	-	-
Etinilestradiol	100	>99	>99	191	>99	>99	113	>99	>99	10	>98	>98
Progesterona	70	50	29	70	93	31	89	62	51	9	34	18
Testosterona	90	52	26	64	95	28	97	61	48	98	39	19

Fonte: AWWARF (2007) adaptado.

Tabela 5.21 –
Remoção de DEs por UV em escala de bancada.

UV (mJ/cm ²)	40	1000	1000	40	1000	1000	40	1000	1000	40	1000	1000	40	1000	1000	
H ₂ O ₂	5			5			5			5			5			
Catálase bovina (mg · L ⁻¹)	0,2			0,2			0,2			0,2			0,2			
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção		
Estradiol	399	31	>99	88	328	8	99	89	418 ± 18	12	97	83	445	30	97	97
Estriol	431	26	>99	86	360	8	>99	88	446 ± 54	20	98	82	446	30	>99	97
Estrona	405	30	>99	92	325	8	>99	96	415 ± 16	14	>99	96	443	31	>99	>99
Etinilestradiol	422	30	>99	87	354	9	99	88	406 ± 9	7	97	82	432	27	95	96
Progesterona	245	3	55	57	237	<1	50	60	198 ± 6	<1	41	49	186	10	48	57
Testosterona	386	<1	50	53	338	<1	41	52	389 ± 12	<1	42	47	441	14	52	60

Fonte: AWWARF (2007) adaptado.

Huber, Ternes e Gunten (2004) avaliaram a oxidação do EE2 durante a ozonização em escala de bancada e observaram que doses de ozônio similares às utilizadas para desinfecção de água para consumo humano foram suficientes para reduzir a estrogenicidade por um fator de mais de 200. Contudo, eles perceberam que remover completamente a atividade estrogênica com a ozonização é praticamente impossível, devido ao reaparecimento de atividade estrogênica, no percentual de 0,1 a 0,2% da concentração inicial.

O ozônio reage com os microcontaminantes orgânicos tanto de forma direta, por meio do ozônio molecular, quanto por formação de radicais livres, inclusive radicais de hidroxila. A formação dos radicais de hidroxila pode iniciar de várias maneiras tais como: por meio de adição de peróxido de hidrogênio e por radiação ultravioleta (AWWARF, 2007). Valores de pH mais baixos ($\text{pH} < 4$) favorecem a oxidação via ozônio molecular, que é uma oxidação mais seletiva, ou seja, reage com grupos específicos. Já a elevação do pH ou a adição de H_2O_2 favorece a decomposição de O_3 em radicais de hidroxila. Quando o pH é maior que 10, o O_3 é instantaneamente decomposto em radicais de hidroxila e, quando o pH é igual 7, o O_3 pode atuar na forma direta – molecular – ou por meio da formação de radicais livres (MANIERO *et al.*, 2008).

Maniero *et al.* (2008) estudaram a degradação de EE2 e de 17β -estradiol e também a redução da atividade estrogênica utilizando ozônio, com e sem adição de H_2O_2 . As concentrações iniciais dos estrogênios foram de $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e as doses de ozônio variaram de 1,0 a $25 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O tempo de contato variou de 10 s a 7 min e os valores de pH testados foram 3, 7 e 11. Observou-se que a ozonização, com ou sem o uso de H_2O_2 , foi eficaz na redução dos microcontaminantes nas soluções aquosas, alcançando valores de remoção superiores a 96% para todas as doses de ozônio e valores de pH analisados. A adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao processo de ozonização não resultou em maior remoção de estrogênios. De acordo com Pereira *et al.* (2011), o uso de H_2O_2 resulta no aumento da produção de radicais de hidroxila, o que pode aumentar a velocidade de oxidação, mas isso não quer dizer que aumentará a remoção do microcontaminante.

Ainda no estudo de Maniero *et al.* (2008) foi observada maior redução da atividade estrogênica com doses de O_3 mais elevadas. Mas somente para o valor de pH igual a 3 alcançou-se a remoção total da atividade estrogênica, independentemente das doses de ozônio utilizadas e se houve ou não adição de H_2O_2 . Também foi observado que a oxidação por

ozônio molecular proporcionou maior redução da estrogenicidade. Segundo os autores, a atividade estrogênica residual, após a oxidação utilizando O_3/H_2O_2 , sob as mesmas condições de quando se utilizou apenas ozônio, tanto no pH 7 quanto no pH 11, foi um pouco mais elevada. Isso sugere que mais subprodutos se formaram, devido à maior quantidade de radicais de hidroxila produzidos.

A Tabela 5.22 apresenta valores de remoção de estrogênios, compilados por Pereira *et al.* (2011), que avaliaram diferentes tipos de tratamentos oxidativos. Observa-se que o uso do ozônio proporcionou remoções de E1, E2, E3 e EE2 próximas a 100% na maior parte dos estudos considerados. A cloração também possibilitou remoções acima de 99% para os hormônios. Contudo, para atingir esta remoção na água do rio foi necessário um tempo de 24 horas, bem superior ao tempo utilizado na ozonização, que variou de 1 a 15 minutos. Já para água nanopura, para atingir remoção de 99% utilizando o cloro, o tempo de contato foi menor, ou seja, uma hora. O dióxido de cloro com dose de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de contato de 5 minutos possibilitou remoção de aproximadamente 100% de E1, E2 e EE2.

A remoção de E2, quando se empregou a fotocatalise heterogênea com o uso de dióxido de titânio como semicondutor ativado por radiação ultravioleta (TiO_2/UV) e o sistema foto-fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), alcançou valores de remoção superiores à remoção obtida de E2 quando se fez somente o uso da fotólise direta (UV). Observa-se ainda na Tabela 5.22, que o tempo de contato necessário para atingir valores de remoção elevados, quando se utilizou o foto-fenton, foi superior ao tempo gasto quando se utilizou a fotólise e TiO_2/UV . No entanto, considerando o menor tempo de contato, a melhor remoção foi alcançada quando se utilizou TiO_2/UV .

Com a fotocatalise com TiO_2/UV , Coleman *et al.* (2000) *apud* Pereira *et al.* (2011) alcançaram degradação do 17β -estradiol de 50% em 40 minutos e de 98% após 3,5 horas de tratamento. Já Ohko *et al.* (2002) alcançaram mais de 99% de degradação do 17β -estradiol com a fotocatalise com o TiO_2 em suspensão em 30 minutos de tratamento.

Tabela 5.22 –

Percentual de remoção de estrogênios por diferentes tipos de tratamentos oxidativos.

Tipo de tratamento oxidativo	Estrogênios	Remoção (%)	Concentração dos oxidantes e tempo de contato	Concentração do hormônio e tipo de água
Ozonização	E1, E2, E3, EE2	98–99	3–4 mg · L ⁻¹ CT = 10 min	água de rio C ₀ = 10–250 ng · L ⁻¹
	E2, EE2	>99	1.5 mg · L ⁻¹ CT = 1 min	água (sistema nanopura) LD E2 = 313 ng · L ⁻¹ LD EE2 = 283 ng · L ⁻¹
	E1, E2, E3, EE2	96	2 mg · L ⁻¹	água para consumo humano C ₀ = 100–200 ng · L ⁻¹ LD E2 = 3 ng · L ⁻¹ LD EE2 = 7 ng · L ⁻¹ LD E1 = 10 ng · L ⁻¹ ; LD E3 = 50 ng · L ⁻¹
	E2	96	1 mg · L ⁻¹	água mili Q C ₀ = 10 µg · L ⁻¹ LD E2 e EE2 = 5 ng · L ⁻¹
	E2	99	CT = 4 min – 15 mg/ L ou CT = 15 min – 5 mg · L ⁻¹	água mili Q
	E2	99,1–99,8	1 mg · L ⁻¹	água para consumo humano C ₀ = 50 µg · L ⁻¹ ; LD E2 = 5 ng · L ⁻¹
	E1, E2, EE2	>90	1 mg · L ⁻¹ / CT = 15 min	águas residuárias
	E2, E1, EE2	~ 100	0,38 mg min ⁻¹ – 4 min (1,52 mg · L ⁻¹)	água
		94	0,38 mg min ⁻¹ – 8 min (3,04 mg · L ⁻¹)	C ₀ = 10mg · L ⁻¹ ; pH = 9,0
	E1, E2, E3, EE2	>95	0,002 mg min L ⁻¹	água Mili-RO
Cloração	E1, E2, E3, EE2	~ 100	3,5–3,8 mg · L ⁻¹ CT = 24 h	água do rio C ₀ = 10–250 ng · L ⁻¹
	E2, EE2	>99	1,0 mg · L ⁻¹ CT = 1 h	água (sistema nanopura) LD E2 = 313 ng · L ⁻¹ LD EE2 = 283 ng · L ⁻¹
	E1	70	1,0 mg · L ⁻¹ CT = 15 min	água com solução tampão LD = 0,13 ng · L ⁻¹
	E2	39 >70 >70	0,5 mg · L ⁻¹ CT = 10 min 1 mg · L ⁻¹ CT = 30 min 2 mg · L ⁻¹ CT = 30 min	água C ₀ = 100 ng · L ⁻¹ LD = 30 ng · L ⁻¹
Dióxido de cloro	E1, E2, EE2	~100	0,1 mg · L ⁻¹ CT = 5 min	água MiliQ C ₀ = 1 µg · L ⁻¹
Fotólise	E2	80	λ > 290 nm, 6 h ou λ = 254 nm, 1,5 h	água pura

Tabela 5.22 –
 Percentual de remoção de estrogênios por diferentes
 tipos de tratamentos oxidativos (continuação).

Tipo de tratamento oxidativo	Estrogênios	Remoção (%)	Concentração dos oxidantes e tempo de contato	Concentração do hormônio e tipo de água
Foto-Fenton	E2	86.4	pH 7,47 a- FeOOH- (5 g · L ⁻¹) – 8 h	Milli-Q water C _{0E2} = 272 µg · L ⁻¹ H ₂ O ₂ = 329,8 mg · L ⁻¹
		98	pH 3,07 a- FeOOH- (5 g · L ⁻¹) – 8 h	
	E2	99	a-FeOOH- (5 g · L ⁻¹) H ₂ O ₂ = 329,8 mg · L ⁻¹	água Milli-Q C _{0E2} = 272 µg · L ⁻¹ pH 7,47
TiO₂/UV	E1, E2	94	1 g · L ⁻¹ TiO ₂ e 1 h	M = água ultrapura deionizada
	E2	99	1 g · L ⁻¹ TiO ₂ e 30 min Hg Xe lamp 200W	
	E1, E2, EE2	~100	50 mg · L ⁻¹ TiO ₂ e 4 lâmpadas CT ≤ 1 s	M = água de rio C _{0E2} = 18 ng · L ⁻¹ , LQ = 0,5 ng · L ⁻¹ C _{0E1} = 26 ng L ⁻¹ , LQ = 0,2 ng L ⁻¹ C _{0EE2} = 140 ng · L ⁻¹ , LQ = 1 ng · L ⁻¹

CT = tempo de contato, LD = limite de detecção.

Fonte: Pereira *et al.* (2011), adaptado.

Os processos de oxidação apresentados têm se demonstrado eficientes na remoção de estrógenos na água, mas apresentam o inconveniente de formarem subprodutos indesejados. Agentes oxidativos, como ozônio e cloro, têm sido usados tanto para fazer a desinfecção na água quanto para remoção de DEs.

Outro processo muito usado para remover microcontaminantes orgânicos de água é a adsorção com carvão ativado.

Veras (2006) avaliou a remoção de 17β-estradiol em escala de bancada, testando diferentes tipos de carvão ativado em pó, cujas características encontram-se na Tabela 5.23. Durante o experimento foram testadas doses de CAP que variaram de 3 a 20 mg · L⁻¹, tempo de contato de 2 horas, rotação de 100 rpm e concentração inicial do contaminante de 1,0 µg · L⁻¹.

Tabela 5.23 –
Características de diferentes tipos de carvão ativados em pó.

Carvão	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Número de iodo ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
	Microporos	Mesoporos	Macroporos		
Coco	0,68	0,19	0,08	739,7	748
Osso	0,007	0,20	0,14	127,5	93
Madeira 1	0,51	0,15	0,03	721,6	759
Madeira 2	0,57	0,10	0,02	631,0	792

Fonte: Veras, 2006, adaptado.

Notou-se que o carvão que teve melhor desempenho foi o carvão de osso. Com pH de 5,5 e doses de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, foram alcançadas remoções de 95% e de 100%, respectivamente. Já para o carvão de madeira a remoção não chegou a 88% e para o carvão de coco o valor máximo de remoção alcançada foi de 80% em pH 5,6. Segundo a autora, apesar do carvão de osso ter proporcionado maior remoção, a adsorção com tal material não se ajustou aos modelos de adsorção mais usuais, que são os de Freundlich e de Langmuir. Segundo a AWWARF (2007), a estrutura e a distribuição dos poros têm grande influência na capacidade e na cinética de adsorção. Fukuhara *et al.* 2006 *apud* Veras (2006) relataram que a adsorção de 17β -estradiol e de estrona foi menor em carvão vegetal com poros de diâmetro grandes (macroporos), o que não ocorreu no estudo de Veras (2006).

Jiang *et al.* (2008) avaliaram a conversão de 17β -estradiol em solução aquosa, utilizando diferentes doses de dióxido de manganês (MnO_2), em diferentes valores de pH. Os experimentos foram realizados em frascos âmbar de 50 mL, os quais eram mantidos sob constante agitação. O pH da reação era ajustado com NaOH 0,1 M ou com HCl 0,1 M. Constatou-se que após 0,25 h do início do experimento, mais de 70% de E2 já haviam sido removidos e que, após 8 h, 90% do E2 na solução fora removido. O MnO_2 provavelmente funcionou como um catalizador e o oxigênio dissolvido na água como o oxidante (aceptor final de elétron) do 17β -estradiol. A concentração de E2 decaiu rapidamente no início do estágio da reação e mais lentamente no final. O efeito da variação do pH também foi avaliado, considerando $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ E2 e $38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de MnO_2 . Observou-se que com o pH 4,0 houve remoção maior que 90% de E2; com o pH 6,9 a remoção foi de 80% e para o pH igual a 9 a remoção foi de 75%, mesmo depois de uma hora de contato com o MnO_2 . Isso sugere que a eficiência de oxidação de E2 utilizando MnO_2 é alcançada em meio ácido. Os subprodutos gerados durante a conversão do E2 por MnO_2 foram estrona e 2-hidroxiestradiol, que vêm

sendo encontrados também em processos avançados de oxidação. Observa-se que o uso de MnO_2 não serviu para reduzir a atividade estrogênica.

Morris *et al.* (2008), para avaliar a remoção de E2, utilizaram hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al (HDL), como adsorvente não iônico. O LDH raramente é encontrado na natureza, mas pode ser sintetizado pela coprecipitação de sais metálicos (bivalentes e trivalentes) e hidróxidos sob condições controladas. Os principais componentes estruturais de HDL são as camadas sobrepostas com excesso de cargas positivas, o que lhes dá múltiplas capacidades funcionais, tais como trocas iônicas, intercalação, adsorção, biocompatibilidade, tamponamento e efeito memória.

Em experimentos realizados com a água do Rio Tongue, nos E.U.A, amostras de água percolavam uma camada de HDL contida em um frasco, a uma taxa de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com o intuito de reter os E2. A concentração de E2, em diferentes amostras da água do rio, após essa percolação, foi reduzida de $12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para abaixo do limite de detecção, que era de $1,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Esse resultado sugere que o uso de HDL deva ser testado no tratamento de água para remoção outros compostos estrogênicos (MORRIS *et al.*, 2008).

Lee *et al.* (2009) investigaram a remoção de estradiol (E2) utilizando um sistema híbrido de suspensão de carvão com membrana de polietileno de microfiltração (CAP-MF). Nesse sistema, uma solução de E2 era bombeada para um reator, o qual continha a suspensão de CAP, que era mantida sob mistura, e a membrana que ficava submersa. A solução com E2 era bombeada para dentro do reator, misturando-se à solução de CAP, que percolava a membrana. A solução de CAP era alimentada constantemente com $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de E2 e o permeado era removido por um fluxo constante (de 40 a $120 \text{ L/m}^2/\text{h}$), obtendo-se tempo de detenção entre 2 a 4 h. Embora a rejeição ou a adsorção de E2 pela membrana fosse insignificante, a concentração de E2 no permeado era mais baixa do que no reator. Isso provavelmente ocorria porque o E2 era removido enquanto percolava o CAP retido na camada da membrana. O acúmulo do CAP sobre a membrana era influenciado por parâmetros tais como a vazão do permeado, o tempo de detenção hidráulica e a intensidade de mistura no sistema. Segundo os autores, comparando com outros processos de membranas, como a osmose inversa e a nanofiltração, o CAP-MF permite baixo consumo de energia elétrica com similar remoção dos microcontaminantes orgânicos.

De Rudder *et al.* (2004), compararam o uso do óxido de manganês (MnO_2), à areia e ao CAG, em escala de bancada, para avaliar a remoção do EE2. Foram utilizados três reatores, cada um deles com volume de 2 L. Em um deles, foi colocado 750 g de areia; no outro, 750 g de carvão ativado e, no último, 750 g de MnO_2 .

Para realização dos experimentos, uma solução aquosa de EE2 de aproximadamente $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ era bombeada, em tubos distintos, com uma vazão de $1,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ para cada reator. Essa solução percolava o meio filtrante dos reatores. Devido à diferença de porosidade dos materiais, o tempo de detenção hidráulica foi de 1,08 h para a areia, de 1,2 h para o CAG e de 1,12 h para o MnO_2 . Durante os experimentos, os reatores ficavam cobertos com folha de alumínio, a fim de se evitar a oxidação por fotodegradação e o crescimento de algas. A eficiência de remoção de EE2 obtida durante os experimentos foi de 17,3% para o reator de areia, maior que 99,8% para o reator de carvão ativado e de 81,7% para o reator com MnO_2 (DE RUDDER *et al.*, 2004). Embora a remoção utilizando o óxido de manganês tenha apresentado resultados acima de 80%, estudos em escala piloto devem ser realizados para se avaliar a viabilidade de usá-lo no tratamento de água.

Meng *et al.* (2005) utilizaram a técnica de impressão molecular para avaliar a remoção de poluentes estrogênicos da água do lago Elsinore, localizado no sul da Califórnia (E.U.A.). Nessa técnica, também conhecida como polímeros impressos molecularmente (MIP), materiais poliméricos são preparados com receptores que reconhecem moléculas específicas. O MIP, que funciona como um receptor artificial, é um tipo de adsorvente com a função de adsorver moléculas com estruturas moleculares similares.

Os autores compararam a remoção de α -estradiol da água do lago com a remoção de α -estradiol de água deionizada, o que lhes possibilitou avaliar a interferência de outros compostos na ligação com o MIP.

Notou-se que a constante de dissociação (k_d) foi de $4,4 \mu\text{M}$ e a capacidade máxima de adsorção foi de $B_{\text{máx}} 76 \text{ nmol} \cdot \text{mg}^{-1}$ para a água do lago. Estes valores foram inferiores, de 9 a 5 vezes, aos valores obtidos com água deionizada, que apresentou adsorção de α -estradiol de 80%. A diminuição da afinidade de ligação do MIP pode ser atribuída ao fato de as águas do lago terem pH de 9,0, maior do que o pH da água deionizada, que era de 5,5, e ainda à alta concentração de compostos orgânicos na água do lago. Como os compostos estrogênicos

normalmente têm caráter ácido, em pH básico, ocorre a perda do hidrogênio e o composto na forma ionizada interage mais com a água, tornando-se mais hidrofílico, o que dificulta sua adsorção no MIP e, conseqüentemente, sua remoção.

Zhongbo e Hu (2008) também avaliaram a remoção de compostos estrogênicos utilizando MIPs. No experimento, moléculas de estrona (E1) foram utilizadas na composição da matriz do MIP, possibilitando o reconhecimento dos compostos estrogênicos, e, assim, sua remoção. A maioria dos compostos estrogênicos consiste de anéis fenólicos de benzeno em sua estrutura molecular, o que possibilita maior afinidade desses compostos sobre o receptor estrogênio, sobre o MIP ou sobre ambos. O MIP alcançou capacidade de adsorção de 92,8, 95,8 e 115,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de polímero para estrona, 17 β -estradiol e EE2 na água, respectivamente, com concentrações de 4 μM desses hormônios e com uma concentração de adsorvente variando de 0,01 a 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A adsorção de compostos estrogênicos pode ser afetada pela competição de substâncias presentes na água, como, por exemplo, a matéria orgânica natural (MON), que pode ser adsorvida pelo carvão ativado, competindo com os compostos estrogênicos nos sítios onde serão adsorvidos, sendo que o MIP seria uma opção para remoção destes compostos (ZHONGBO e HU, 2008). Contudo, falta realizar estudos em escala piloto e avaliar a viabilidade econômica do MIP para o tratamento de água.

Em estudos de bancada para avaliar a remoção de DEs e PPCPs nas águas dos Rios Colorado, Ohio e Passaic, nos E.U.A., utilizando a ultrafiltração (UF) e a nanofiltração (NF), foi observado que as concentrações encontradas no permeado da nanofiltração variaram de 2 a 35 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Esses valores, na maioria das vezes, foram muito menores do que os encontrados no permeado da ultrafiltração. O percentual de rejeição para NF variou de 44% a 93%. Já o percentual de rejeição para a UF foi menor que 40%, exceto para o triclosan, o oxibenzeno e a progesterona. Para alguns dos compostos, a concentração no permeado da UF foi ligeiramente mais alta do que a concentração afluente, o que foi considerado uma variação analítica (AWWARF, 2007).

A Tabela 5.24 apresenta o percentual de remoção dos hormônios que foram avaliados para os três rios, tanto para UF quanto para NF. Observa-se que para os Rios Colorado e Ohio houve uma tendência de os percentuais de remoção serem maiores na NF do que na UF. Contudo,

essa tendência não ocorreu para o Rio Passaic. O resultado da remoção dos DEs por meio da ultrafiltração, para a água desse rio, foi considerado atípico, pois os pesos moleculares dos compostos analisados eram todos menores que o tamanho nominal dos poros da membrana de ultrafiltração. Como a ultrafiltração normalmente remove compostos que são adsorvidos nos colóides ou partículas na água, pode ter ocorrido a interação desses compostos alvos com a matéria orgânica natural presente na água. Burba, Geltenpoth e Nolte (2005) *apud* AWWARF (2007) já haviam sugerido que esse mecanismo pudesse explicar a remoção de diclofenac e ibuprofeno pelo processo de UF.

Em todas as três águas, a membrana de UF apresentou tendência a remover compostos mais hidrofóbicos (como por exemplo o DDT e o benzo(a)pireno, enquanto compostos mais polares, como a iopromida, tiveram uma remoção menor – compostos não apresentados na referida tabela). Isso sugere que a adsorção de DEs sobre a superfície de uma membrana nova talvez seja fator importante de remoção a ser considerado.

Tabela 5.24 –
Resumo dos percentuais de remoção durante os estudos em escala de bancada com membranas de filtração.

Fontes de água	Rio Colorado (CRW)		Rio Ohio (ORW)		Rio Passaic (PRW)	
Membrana	UF	NF	UF	NF	UF	NF
Compostos alvos	Percentuais de remoção %					
Estradiol	<1	<1	<1	71	75	<1
Estriol	<1	63	-	-	74	<1
Estrona	14	66	-	-	71	<1
Etinilestradiol	12	77	18	77	80	9
progesterona	76	92	48	52	86	60
testosterna	<1	50	<1	76	93	45

Fonte: AWWARF (2007), adaptado.

Segundo Snyder *et al.* (2006) *apud* Kim *et al.* (2007) a nanofiltração e a osmose reversa fornecem barreiras eficazes para a rejeição de vários DEs. Já a microfiltração e a ultrafiltração fornecem remoção seletiva para contaminantes com propriedades específicas.

Neste item foram apresentados resultados de diferentes estudos em escala de bancada visando a remoção de DEs. Contudo, estudos em escala piloto são fundamentais tanto para a confirmação de resultados obtidos em bancada quanto para verificar a viabilidade técnica e econômica das técnicas de remoção de DEs estudadas.

5.8.2 Estudo de remoção de hormônio em escala piloto

Atualmente vêm sendo realizados muitos estudos em escala piloto para avaliar a remoção de hormônios presentes no esgoto bruto. Contudo, trabalhos em instalação piloto para determinar a remoção de hormônios de águas superficiais ou subterrâneas, visando o consumo humano, ainda são bastante escassos. Neste item apresentam-se resultados de alguns experimentos, nos quais foram testadas diferentes técnicas de tratamento de água.

No estudo realizado pela AWWARF (2007) em escala de bancada, em que foram utilizadas as águas dos Rios Ohio e Colorado apresentados no subitem 5.8.1, também foram realizados estudos em escala piloto. Para as águas desses rios foram testados o tratamento convencional (Rio Ohio) e a filtração direta (Rio Colorado).

A Tabela 5.25 apresenta os resultados de remoção dos hormônios estradiol, estriol, estrona, EE2, progesterona e testosterona, quando se fez o uso da coagulação. Observa-se que os percentuais de remoção para a água do Rio Colorado, que utilizou a filtração direta, não chegaram a 20%. Para o Rio Ohio, em que se utilizou o tratamento convencional, foi menor do que 1% para maioria dos hormônios analisados. Para o estradiol e o EE2, quando se utilizou uma dose de $26,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto férrico, obteve-se remoção de 34% para a água do Rio Ohio e de 9,3% para a água do Rio Colorado. Percebeu-se que a coagulação com a sedimentação não foi eficaz na remoção dos hormônios da água. Essa constatação, além de confirmar os resultados obtidos em escala de bancada, corroboram os resultados de estudos feitos para avaliar a remoção de DEs por meio de técnicas de tratamento de água que utilizam o tratamento convencional sem nenhum pós-tratamento nem qualquer tipo de oxidação (SNYDER *et al.*, 2003 e TERNES *et al.*, 2002).

Ainda no estudo realizado pela AWWARF (2007), vê-se na Tabela 5.26 que quando se avaliou a remoção dos hormônios utilizando o carvão ativado em pó na água do Rio Ohio, com dose de $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, foram observadas remoções acima de 96% para todos os hormônios, exceto para a progesterona, que foi de 87%. O tempo de contato, que foi de 5 e de 20 horas, quase não interferiu no resultado de remoção. A capacidade do PAC de remover compostos orgânicos está relacionada à dose, ao tempo de contato e também às características do carvão e à estrutura e ao comportamento do microcontaminante. Segundo os autores, o coeficiente de partição octanol/água – $\log k_{ow}$ pode funcionar como um indicador razoável de remoção de DEs, exceto para: *i*) os DEs que são protonados e desprotonados em determinado valor de pH

e *ii*) alguns compostos que contêm nitrogênio heterocíclico ou aromático. O coeficiente de partição Dow, que leva em consideração a protonação e a desprotonação, representa melhor a hidrofobicidade dessas espécies carregadas e, portanto, sua tendência de remoção.

O carvão ativado tem se revelado capaz de remover praticamente todos os contaminantes orgânicos. Contudo, essa capacidade de remoção é limitada pelos seguintes fatores: *i*) tempo de contato, *ii*) competição da matéria orgânica natural, *iii*) solubilidade dos contaminantes e *iv*) tipo de carvão (TERNES *et al.*, 2002). Estudos em escala piloto para avaliar tempos de contatos menores são importantes, pois quando se utiliza o tratamento convencional normalmente o tempo de tratamento da água varia de 3 a 4 horas.

Em estudos realizados pela USEPA (2001), constatou-se que a utilização do carvão ativado granular (CAG) resultou em remoção eficiente de substâncias orgânicas sintéticas. Observou-se ainda que, quando o tamanho dos poros do CAG utilizado é um pouco maior do que o material a ser adsorvido, maior é a eficiência alcançada. Além disso, parâmetros como concentração e tipo matéria orgânica dissolvida, pH e temperatura podem afetar significativamente a eficiência da remoção.

Diversos compostos aumentam a capacidade adsorptiva à medida que decresce o pH. Para bases e ácidos orgânicos fracos, por exemplo, a afinidade pelo carvão ativado está relacionada principalmente ao valor do pH. Quando o pH está numa faixa em que as moléculas estão sob a forma neutra, a capacidade de adsorção do carvão ativado é relativamente alta. Já quando o pH está em uma faixa em que as espécies estão ionizadas, a afinidade dos compostos pela água é muito maior, o que diminui a capacidade de adsorção no carvão ativado (SNOEYINK, 1990 *apud* SILVA, 2005).

Vê-se na Tabela 5.27 que, quando se utilizou o ozônio para avaliar a remoção dos hormônios em escala piloto, considerando a água do Rio Ohio, observou-se que com dose de $2,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ozônio e tempo de contato de 2, de 6 e de 24 minutos, a remoção foi superior a 99% para todos os hormônios, exceto para progesterona e testosterona, que foi de 91% para um tempo de contato de 2 min. Já com uma dose de $1,25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ozônio e de $0,0625 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio (Tabela 5.28), obteve-se remoção para o estradiol, estriol e EE2 acima de 99%, independentemente do tempo de contato avaliado. Para a testosterona e a progesterona a remoção com tempo de contato de 2 minutos, foi de 59 e 54% e, para o tempo

de contato de 6 minutos, o melhor resultado obtido, foi de 91 e 90%, respectivamente. A progesterona e a testosterona foram menos oxidadas do que qualquer outro estrogênio, devido ao grupo funcional cetona, que diminui a reatividade do ozônio com os carbonos reagentes (AWWARF, 2007).

O ozônio na forma molecular é um oxidante mais seletivo, com maior reatividade em direção às olefinas (hidrocarboneto alifático, acíclico, que contém uma ligação dupla), e taxas mais lentas para compostos aromáticos não substituíveis. Grupos doadores de elétrons alcançam reatividade de compostos aromáticos em direção ao ozônio, enquanto grupos que retiram elétrons inibem a reatividade. Segundo Hoigné (1982) *apud* AWWARF (2007) fenóis reagem 600 vezes mais rápido com ozônio do que com benzeno.

A oxidação utilizando o hipoclorito de sódio também foi avaliada em estudos em escala piloto realizados pela AWWARF (2007). Com concentrações iniciais dos contaminantes próximas a $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, dose de cloro de $3,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH ora 5,5 ora 6,8, obtiveram-se concentrações remanescentes de E1, E2, EE2 e E3 próximas de zero, abaixo do limite de detecção. Já para a progesterona e para a testosterona as concentrações remanescentes ficaram próximas de $40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ com o pH de 6,8 e próximas a $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para pH igual a 5,5, resultados semelhantes aos obtidos em experimentos em bancada.

Tabela 5.25 –
Remoção de DEs por coagulação em testes em escala piloto.

	Rio Colorado		Rio Ohio							
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)
Sulfato de alumínio (mg · L⁻¹)									35	35
Cloreto Férrico (mg · L⁻¹)	0,25		8,0		26,5					
Estradiol	173	15	127	<1	336	34	197	<1	190	<1
Estriol	164	13	135	<1	124	<1	177	<1	178	<1
Estrona	182	18	116	<1	204	<1	171	<1	170	<1
Etinilestradiol	169	14	129	<1	270	9,3	9,3	<1	180	<1
Progesterona	106	9,6	62	40	18	<1	44	<1	66	<1
Testosterona	164	12	-	1	-	-	15	<1	-	-

Fonte: AWWARF, 2007 adaptado.

Tabela 5.26 –
Estudo em escala piloto avaliando a remoção de DEs utilizando o CAP (água do Rio Ohio).

	log Kow	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)	Água bruta (ng · L ⁻¹)	Remoção (%)
Cloreto Férrico (mg · L⁻¹)		8	8	8	8	8	8	8	8
CAP (mg · L⁻¹)		5	5	5	35	35	35	35	35
Tempo (horas)		5	20	5	20	5	20	5	20
Estradiol	4,01	174	58	195	44	165	97	207	98
Estriol	2,45	175	43	143	33	155	97	166	>99
Estrona	3,13	216	71	257	63	240	>99	279	>99
Etinilestradiol	3,67	197	55	213	36	195	96	245	98
Progesterona	3,87	24	45	1	<1	8	>87	10	>90
Testosterona	3,32	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: AWWARF, 2007 adaptado.

Tabela 5.27 –
Remoção de DEs por ozônio em escala piloto utilizando a água do Rio Colorado.

Ozônio (mg · L ⁻¹)	2,4			
Tempo (min)	2	6	24	
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção	% de remoção
Estradiol	173	>99	>99	>99
Estriol	164	>99	>99	>99
Estrona	182	>99	>99	>99
Etinilestradiol	169	>99	>99	>99
Progesterona	163	91	99	>99
Testosterona	164	91	99	>99

Fonte: AWWARF, 2007 (adaptado).

Tabela 5.28 –
Remoção de DEs por POAs em escala piloto utilizando a água do Rio Colorado.

Ozônio (mg · L ⁻¹)	1,25				
Peróxido de hidrogênio (mg · L ⁻¹)	0,0625				
Tempo (min)	2	6	14	24	
	Água bruta (ng · L ⁻¹)	% de remoção	% de remoção	% de remoção	% de remoção
Estradiol	347	>99	>99	>99	100
Estriol	361	>99	>99	>99	>99
Estrona	356	95	>99	99	98
Etinilestradiol	348	99	>99	>99	>99
Progesterona	293	54	90	83	86
Testosterona	337	59	91	86	88

Fonte: AWWARF, 2007 (adaptado). Mierzwa, Aquino e Veras (2009) avaliaram a remoção de 17β-estradiol e de EE2 por meio da ultrafiltração, utilizando a água do Reservatório de Guarapiranga – São Paulo. Em um dos testes realizados foram alcançadas remoções de 95,6% e 94,2% de 17β-estradiol e de EE2, respectivamente. Segundo esses autores, como os pesos moleculares dos compostos avaliados eram muito inferiores ao peso molecular de corte da membrana utilizada, a remoção dos microcontaminantes ocorreu devido a processos indiretos, como a adsorção no material suspenso e na matéria orgânica natural presentes na água bruta, sendo esta hipótese reforçada pelo coeficiente de partição octanol/água e pelo coeficiente de partição água/carbono.

5.8.3 Estudos complementares

Verliefde *et al.* (2007) apresentam dados da literatura em que estabelecem categorias que variam de 1 a 8 de acordo com as propriedades físico/química dos compostos, com o mecanismo de rejeição da membrana de nanofiltração e com a predição de rejeição em termos qualitativos (Tabela 5.29). Observa-se na Tabela 5.30 que os hormônios são considerados categoria 4, ou seja, compostos hidrofóbicos – $\log K_{ow} > 2$ e massa molar maior que o peso molecular de corte. A rejeição ocorre por mecanismos de interações hidrofóbicas, o que propicia uma rejeição qualitativa moderada. Segundo os autores, os parâmetros operacionais e a qualidade da água também podem ter influência na rejeição dos solutos orgânicos. Fluxos e pressões elevados, durante o tratamento de água em que se utiliza membrana de nanofiltração, podem resultar em elevados valores de rejeição, enquanto valores altos de recuperação (quantidade de permeado produzido por unidade de alimentado) podem diminuir a rejeição. O pH também poderá influenciar tanto a carga da membrana quanto a do soluto.

Tabela 5.29 –
Categorias usadas para prever a rejeição em termos qualitativos de hormônios
(massa molar – MM e peso molecular de corte – PMC)

Categoria	Hidrofobicidade (log Kow)	Parâmetro Tamanho molecular	pK _a	Mecanismo de rejeição	Predição de rejeição qualitativa
1	<2 (hidrofilico)	MW<MWCO tamanho < tamanho do poro	>pH (descarregado)	Impedimento estérico	- (Moderada)
2	<2 (hidrofilico)	MW>MWCO tamanho > tamanho do poro	>pH (descarregado)	Impedimento estérico	0 (moderada para alta)
3	>2 (hidrofóbico)	MW<MWCO tamanho < tamanho do poro	>pH (descarregado)	Interações hidrofóbicas	- - (baixa)
4	>2 (hidrofóbico)	MW>MWCO tamanho > tamanho do poro	>pH (descarregado)	Interações hidrofóbicas	- (Moderada)
5	<2 (hidrofilico)	MW<MWCO tamanho < tamanho do poro	<pH (carregado)	Carga de repulsão	+ (alta)
6	<2 (hidrofilico)	MW>MWCO tamanho > tamanho do poro	<pH (carregado)	Carga de repulsão	+ + (muito alta)
7	>2 (hidrofóbico)	MW<MWCO tamanho < tamanho do poro	<pH (carregado)	Carga de repulsão	+ (alta)
8	>2 (hidrofóbico)	MW>MWCO tamanho > tamanho do poro	<pH (carregado)	Carga de repulsão	+ + (muito alta)

Fonte: Verliefde *et al.* (2007).

Os hormônios naturais 17 β -estradiol, EE2 e a estrona são considerados hidrofóbicos – $\log K_{ow} > 2$. Diante disso, espera-se elevada eficiência de remoção inicial pela adsorção sobre a membrana. Com o tempo essa rejeição diminui um pouco, mas permanece relativamente elevada devido ao impedimento estérico causado pela massa molar elevada dos compostos.

Tabela 5.30 –
Previsão qualitativa de rejeição baseada
nos valores de rejeição experimental para hormônios

Compostos (hormônios)	log K _{ow}	Massa Molar (g/mol)	pK _a	Categorias	Previsão qualitativa de rejeição	Valores de rejeição obtidos da literatura (%)
17β-estradiol	4,01	272	N/A	4	Inicialmente elevada, cai para moderada /alta	85 e 100 ⁽¹⁾
17α-etinilestradiol	3,67	296	N/A	4	Inicialmente elevada, cai para moderada /alta	n.d
Estrona	3,13	270	N/A	4	Inicialmente elevada, cai para moderada /alta	0 e 60 ⁽²⁾
Progesterona	3,87	314	N/A	4	Inicialmente elevada, cai para moderada /alta	90 e 100 ⁽¹⁾
Testosterona	3,32	288	N/A	4	Inicialmente elevada, cai para moderada /alta	80 e 100 ⁽¹⁾

N/A não aplicável

n.d : não disponível

Fonte: ⁽¹⁾ Nghiem *et al.* (2004); ⁽²⁾ Chang *et al.* (2002) *apud* Verliefde *et al.* (2007).

Segundo Chang *et al.* (2002), a remoção inicial de hormônios, quando se trata a água utilizando membrana de nanofiltração, pode chegar próximo a 100%, diminuindo com o tempo para valores que variam de 0 a 60%. O tempo para alcançar o equilíbrio do valor de rejeição depende da concentração inicial do microcontaminante. Os valores de rejeição de EE2 não estão disponíveis na literatura. Entretanto, como os valores do logK_{ow} e da massa molecular do EE2, da estrona e do estradiol são similares, espera-se um comportamento semelhante, com um valor de rejeição do EE2 ligeiramente mais elevado por causa da sua massa molar mais elevada. Os valores de rejeição para progesterona e testosterona, hormônios que têm propriedades comparáveis ao etinilestradiol, são de 90 a 100% e de 80 a 100%, respectivamente. A progesterona tem a rejeição mais elevada por ser um composto com massa molar mais elevada.

Dados coletados em 51 estações de tratamento de água na Europa (32 na Espanha, 16 na Alemanha, uma no Reino Unido, uma na Bélgica e uma na Holanda), indicaram a ocorrência de DEs na água bruta em 33% delas e na água tratada em 24%. A Tabela 5.31 apresenta as concentrações dos hormônios encontradas na água bruta e na água tratada dessas 51 ETAs. Observa-se que a concentração de estrona obtida na água tratada foi superior ao valor da água bruta. Talvez essa diferença esteja relacionada ao procedimento de análise.

Tabela 5.31 –
Concentrações de alguns dos DEs encontrados na água bruta e na água tratada em 51 ETAs na Europa.

DEs detectados	Número de estações de tratamento monitoradas	Número de estações de tratamento onde foram encontrados DEs	Concentrações em água bruta [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Concentrações em água tratada [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]
Estrona	5	1	<LQ	0,001
β -Sitosterol	2	2	0,06 – 0,78	0,01–0,02

LQ: Limite de Quantificação.

Fonte: European Commission, 2006.

Os resultados desse mesmo estudo, obtidos em duas estações de tratamento de água na Europa, são apresentados nas Tabelas 5.32 e 5.33, levando-se em conta a influência dos locais de coleta da água bruta e os processos de tratamento de água utilizados nas estações. A ETA I trata a água de um rio que recebe efluente de uma ETE municipal pelas seguintes etapas: filtração lenta, ozonização, coagulação/floculação, filtração em CAG e cloração. A ETA II trata a água carregada das planícies de uma área rural onde há atividade pecuária e faz-se coagulação, filtração rápida, ozonização, correção de pH, filtração em CAG e filtração lenta. Não foram detectados colesterol, estrona e 17β -estradiol em nenhuma das duas ETAs em qualquer das etapas do tratamento (WENZEL, MÜLLER e TERNES, 2003).

Tabela 5.32 –
Resultados de remoção de DEs da ETA I.

ETA I	LQ	Água bruta	Após ozonização	Após CAG	Após cloração	Água tratada
Fitoesteróides em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$						
Colesterol	0,030	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

LQ: Limite de Quantificação.

Fonte: European Commission, 2006.

Tabela 5.33 –
Resultados de remoção de DEs da ETA II.

ETA II	LQ	Água bruta	Antes da ozonização	Após a ozonização	Após filtração lenta	Água tratada
Fitoesteróides em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$						
Colesterol	0,030	0,032	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hormônios esteróides em $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$						
Estrona	0,50	3,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17β -Estradiol	0,10	0,38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

LQ: Limite de Quantificação.

ND: Não detectado

Fonte: European Commission, 2006.

Segundo a AWWARF (2007), foram detectados diversos microcontaminantes tanto na água bruta quanto na tratada em estudos para verificar a presença de DEs e PPCPs em 20 estações de tratamento de água nos Estados Unidos cujos mananciais recebiam efluentes de ETEs. A Tabela 5.34 apresenta as técnicas de tratamento utilizadas nas ETAs estudadas.

Tabela 5.34 –
Técnicas de tratamento de água utilizadas em diferentes ETAs

Técnicas de tratamento	ETAs estudadas
Coagulação/floculação e sedimentação	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 17, 18, 19, 20
Abrandamento/sedimentação	8
Cloração	1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 20
Cloraminas	8, 17, 18
Ozônio/ozônio w/H ₂ O ₂	13, 14, 19
Uv/UV w/H ₂ O ₂	5, 6, 7
Filtração em margem de rio	18
Carvão ativado granular	1, 4, 19

A Tabela 5.35 apresenta a frequência, os valores máximos e mínimos encontrados na água bruta e tratada dos hormônios que foram detectados e o número de ETAs em que foram encontrados os microcontaminantes. A maioria dos tratamentos avaliados não foi eficiente para removê-los, exceto quanto se usou o ozônio e o carvão ativado granular. Os hormônios esteróides raramente foram encontrados na água tratada. A estrona foi detectada em duas amostras de água bruta, nas concentrações de 1,0 e de 1,4 ng · L⁻¹, e em duas amostras de água tratada, nas concentrações de 1,1 e de 2,3 ng · L⁻¹. Observa-se que para a ETA 20 a concentração de estrona foi maior na água tratada do que na água bruta. A progesterona e a androstenediona foram encontradas em concentrações menores do que 2,0 ng · L⁻¹ na água bruta. Na água tratada não foi detectada a androstenediona. Não foram detectados, nem na água bruta, nem na água tratada, os seguintes hormônios: estriol, estradiol, EE2 e testosterona.

Tabela 5.35 –
DEs encontrados durante o monitoramento da água tratada em diferentes ETAs.

Compostos alvos	% Freq.		Água bruta (AB) (ng · L ⁻¹)		Água tratada (AT) (ng · L ⁻¹)	
	AB	AT	Min.	Máx	Min.	Máx
Testosterona	-	-	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)
Etinilestradiol	-	-	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)
Estradiol	-	-	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)

Estrona	10	10	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 e 3 a 19)	2,3 (20)
Androstenediona	-	-	<1,0 (1 a 20)	<1,9 (20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)
Progesterona	5	10	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)	<1,0 (1 a 20)

Nota:baseados apenas em concentrações detectáveis. Os valores entre parênteses estão associados aos dados da Tabela 5.34, que relaciona as etapas de tratamento para tratar a água.

Fonte: AWWARF (2007) adaptado.

Diante dos estudos relatados, percebe-se que há correlação entre os resultados de remoção em bancada, os em escala piloto e os em escala real. Observa-se que o tratamento convencional não é suficiente para remover os hormônios da água, mas o uso do pós-tratamento, como ozônio, UV, CAG ou o CAP e o uso da filtração em membrana (nanofiltração) tem contribuído para essa remoção. Essas técnicas, entretanto, ainda não são muito utilizadas em muitos países. Além disso, muitos compostos não são removidos durante esses tratamentos. Como há uma grande variedade de compostos possíveis DEs, há necessidade de mais estudos de remoção em escala piloto.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi realizado um estudo em escala piloto com o objetivo de avaliar a remoção do microcontaminante EE2 utilizando cinco técnicas de tratamento de água: *i*) tratamento convencional (ou tratamento de ciclo completo), *ii*) tratamento convencional seguido de ultrafiltração; *iii*) tratamento convencional seguido de filtração em carvão ativado granular (CAG); *iv*) tratamento convencional precedido por oxidação com cloro e *v*) tratamento convencional utilizando carvão ativado pulverizado.

A metodologia está descrita em três subitens principais. No primeiro, apresentam-se os equipamentos, materiais e produtos que foram utilizados na pesquisa. No segundo, apresenta-se a instalação piloto onde foram realizados os experimentos. E, no terceiro, descreve-se o procedimento experimental, o qual compreende: *i*) ensaios em bancada; *ii*) preparo da água utilizada no estudo; *iii*) ensaios na ETA piloto; *iv*) análises físico-químicas e procedimentos de extração e eluição das amostras para quantificação do micropoluentes e *vi*) análise cromatográfica.

Todo o experimento foi realizado utilizando água sintética. Essa água era preparada nos laboratórios de análises físico-químicas e de hidráulica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Por meio da adição de suspensão de caulim, foram preparadas amostras de água: uma com turbidez de 10 ± 1 uT (água bruta tipo 1 – AB Tipo I) e a outra com turbidez de 100 ± 10 uT (água bruta tipo 2 – AB Tipo II). A alcalinidade e concentração do microcontaminante foram mantidas constantes para os dois tipos de água.

Os valores de turbidez foram escolhidos por estarem dentro da faixa observada nos mananciais que abastecem a região metropolitana de Belo Horizonte na maior parte do tempo, conforme apresentado em monitoramento realizado por Moreira (2008). Estudos com esses valores de turbidez já foram realizados por Silva (2008) e Bianchetti (2008) em escala de bancada e em escala piloto por Cerqueira (2008).

6.1 Equipamentos, materiais e produtos utilizados nos experimentos

Os equipamentos, materiais e produtos utilizados no estudo, relacionados com o tipo de ensaio e finalidade, são apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1 –
Equipamentos utilizados nos experimentos em escala de bancada e em escala piloto.

Equipamentos	Ensaio/finalidade
Turbidímetro modelo 2100N, marca HACH	ensaios de bancada e ensaios na instalação piloto (para medir turbidez, cor aparente e pH)
Espectrofotômetro modelo DR/2000, marca HACH	
pH-metro marca Quimis - Q400bc	
Bomba a vácuo Fanem modelo 089-CAL (potência ¼ HP; vácuo máximo: 21” de mercúrio, fluxo máximo: 24 L/min)	ensaios em escala piloto (para filtração, extração e eluição das amostras com micropoluentes)
Bombas dosadoras (ProMinent - gamma/ L e ProMinent® CONCEPT c)	ensaios em escala piloto (para dosagem de produtos químicos)
Bombas centrífugas – Schneider (vazão: 1,4 a 4,8 m³/h, altura manométrica: 2 a 20 m.c.a., potência: 1/4 a 1/2 cv)	ensaios em escala piloto (para recirculação da água bruta para evitar sedimentação do caulim e recalcar a água bruta durante o tratamento)
Cromatógrafo Shimadzu LCMS-IT-TOF	ensaios em escala piloto (identificação e quantificação de micropoluentes)
Equipamento de <i>jar test</i> Nova Ética, modelo LDB	ensaios em bancada e preparo da suspensão de caulim
Comparador colorimétrico hd 104, marca Hidraulis	ensaio em escala piloto (medir cloro residual)
Filtro de carvão Quimis Q382 (vazão máxima por hora: 450 litros, pressão máxima de ruptura: 70 psi)	ensaio em escala piloto (remover o cloro residual da água a ser estudada)
Balança de precisão	medição de massa para o preparo de todas as soluções necessárias à realização dos experimentos

Também foram utilizados: *i)* cronômetro; *ii)* balões volumétricos de 100, 250 e 1.000 mL; *iii)* pipetas de 1, 2, 5 e 10 mL; *iv)* funil; *v)* pêras; *vi)* provetas para aferir as vazões *vii)* frascos Erlenmeyer; *viii)* béqueres; *ix)* frascos âmbar para coleta e armazenamento das amostras; *x)* vials para armazenamento das amostras e *xi)* recipientes plásticos para o preparo e armazenamento da suspensão de caulim e das soluções de coagulante.

Tabela 6.2 –
Produtos utilizados nos experimentos em escala de bancada e em escala piloto.

Produtos/materiais	Finalidade
Metanol – J. T. Baker	conservação das amostras para análise de micropoluentes, preparo do cartucho de extração, eluição e ressuspensão das amostras
Cartucho C18 – Strata	extração das amostras de micropoluentes
Acetato de Etila – Riedel-de Haën	preparo do cartucho para extração e eluição de amostras de micropoluentes
Nitrogênio gasoso	secagem das amostras
Ácido Nítrico 65% – Carlo Erba – solução 2,5%	limpeza de vidrarias
Ácido Sulfúrico – solução 0,1 N	reduzir o pH para extração de amostras e titulação nos ensaios de alcalinidade

Tabela 6.2 –
Produtos utilizados nos experimentos em escala
de bancada e em escala piloto (continuação).

Produtos/materiais	Finalidade
Caulim micronizado – Prominérios peso específico $2,60 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$, densidade aparente $0,47 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$	adicionar turbidez à água de estudo
Sulfato de alumínio (14 a 18H ₂ O) – Isofar e Synth	coagulação
Polímero catiônico – Sufal	auxiliar de coagulação
Bicarbonato de sódio P.A. (99,7 a 100%) – Synth	conferir alcalinidade à água de estudo
Hipoclorito de sódio 4 a 6% P.A. – Vetec	pré-oxidação
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O)	agente redutor
Amostra pura de etinilestradiol (EE2)*	micropoluente utilizado durante o preparo da água bruta

* Essa amostra pura de EE2 foi fornecida pela Escola de Farmácia da UFMG, que realizou ensaios para avaliação de sua pureza.

Optou-se no presente estudo pelo EE2 como microcontaminante por várias razões. Primeiro, por causa de seu potencial efeito deletério à saúde do ser humano mesmo quando presente em doses de nanogramas por litro ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$). Segundo, porque diversos estudos indicam a presença desse microcontaminante, em diferentes concentrações, em corpos d'água no mundo inteiro (AWWARF, 2007), inclusive no Brasil (BILA e DEZOTTI, 2007; MOREIRA, 2008). Por fim, também pela facilidade de obtenção, manuseio e controle durante os experimentos.

A Tabela 5.8 apresenta algumas características do EE2. As concentrações de EE2 utilizadas durante o estudo em escala piloto foram de $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, nos ensaios da primeira etapa, e de $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, nos da segunda.

6.1.1 Descrição da instalação piloto

A instalação piloto era constituída de: *i*) um filtro de carvão ativado granular Químis; *ii*) dois reservatórios de água com volume de 5.000 L; *iii*) duas bombas para recirculação e recalque da água bruta; *iv*) uma caixa de distribuição de vazão; *v*) duas bombas dosadoras; *vi*) um floculador em meio granular; *vii*) um decantador em placas paralelas; *viii*) um filtro rápido em camada simples e de escoamento descendente; *ix*) um filtro de carvão ativado granular de escoamento descendente; *x*) um aparato para filtração em membrana de ultrafiltração; *xi*) tubulações, conexões e acessórios para o veiculação das águas bruta, coagulada, decantada, filtrada e de lavagem das unidades de tratamento; *xii*) recipientes para armazenamento das soluções de coagulante, de auxiliar de coagulação e de hipoclorito de

sódio; *xiii*) duas caixas de distribuição de vazão; e *xiv*) dois turbidímetros em linha. A Figura 6.1 apresenta uma fotografia da instalação piloto; a Figura 6.2, o aparato para filtração em membrana de ultrafiltração e a Figura 6.3, a caixa distribuidora de vazão. A Figura 6.4 apresenta um esquema geral da instalação piloto.

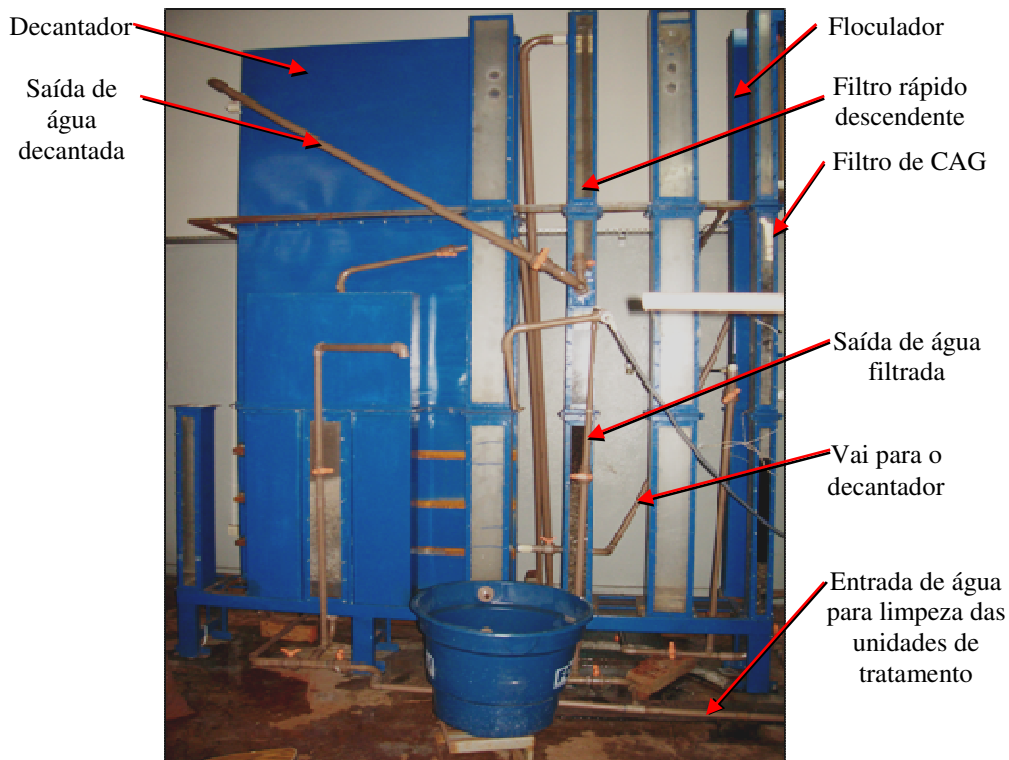


Figura 6.1 – Fotografia da instalação piloto.

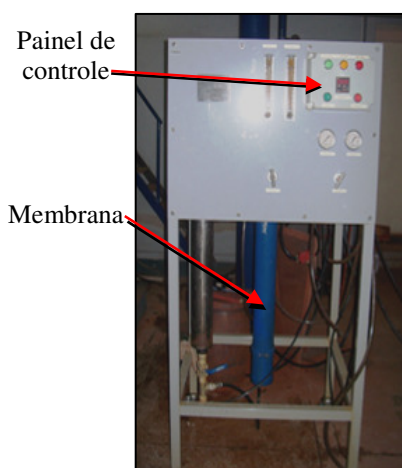


Figura 6.2 – Aparato para filtração em membrana de ultrafiltração

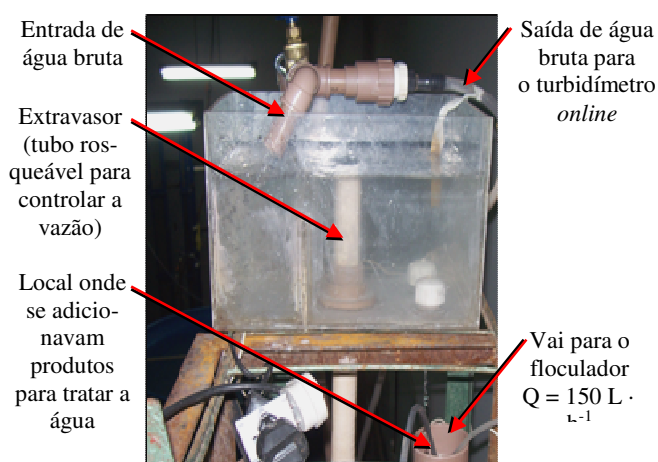


Figura 6.3 – Caixa distribuidora de vazão.

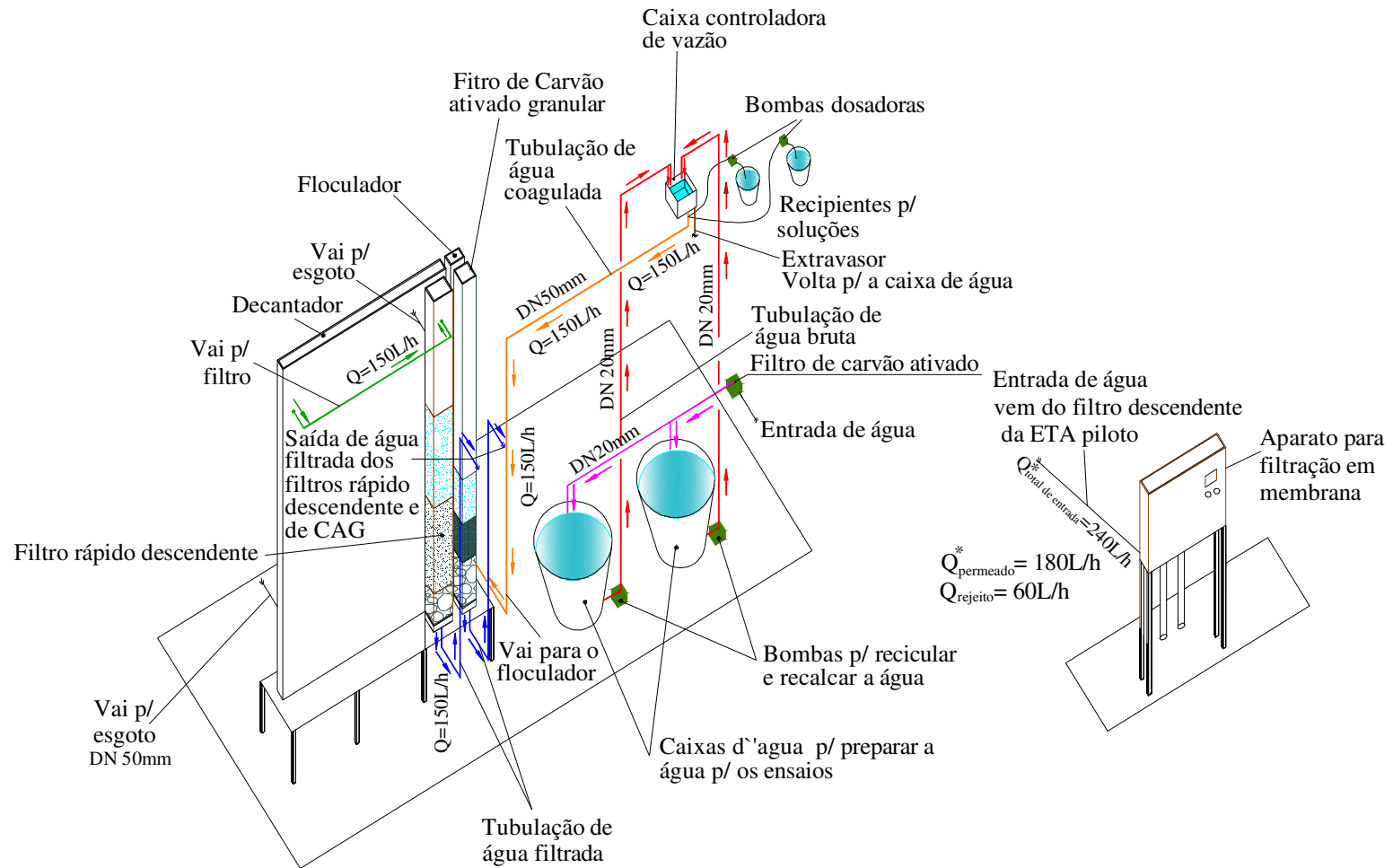


Figura 6.4 – Esquema da instalação piloto.

A Tabela 6.3 apresenta as principais dimensões das unidades da instalação piloto (floculador, filtro rápido descendente e filtro de carvão ativado granular), seus parâmetros hidráulicos e as dimensões da caixa distribuidora de vazão. A Tabela 6.4 apresenta as características do decantador de placas paralelas.

Tabela 6.3 –
Dimensões e parâmetros hidráulicos do floculador, das unidades de filtração da instalação piloto e da caixa distribuidora de vazão.

Unidade	Dimensões (m)			Parâmetros hidráulicos	
	Comprimento	Largura	Altura	Taxa de filtração m ³ × m ² × dia	Gradiente médio de velocidade
Floculador em meio granular	0,15	0,10	3,00	–	15 s ⁻¹
Filtro rápido descendente	0,15	0,10	3,00	240	–
Filtro de CAG	0,15	0,10	3,00	240	–
Caixa distribuidora de vazão	0,40	0,20	0,30	-	-

Tabela 6.4 –
Características do decantador de placas paralelas.

Características do decantador	
Vazão (m ³ /h)	0,15
Altura das placas (m)	1,15
Espaçamento horizontal entre placas (m)	0,115
Espessura das placas (m)	0,010
Inclinação das placas (grau)	60
Largura do decantador (m)	0,15
Velocidade de sedimentação (cm/min)	1,1
Espaçamento entre placas (m)	0,100
Velocidade de escoamento (cm/s)	0,1
Vazão por canal (L/min)	0,90
Número de canais	3
Número de placas	4
Dimensões em planta (m)	0,15 × 0,96
Calha de coleta de água decantada	
Comprimento (m)	0,96
Largura (m)	0,05
Altura total (m)	0,06
Número de vertedores	2
Vazão por vertedor (L/s.m)	0,09

As características da camada suporte do filtro rápido encontram-se na Tabela 6.5. As subcamadas da camada suporte estão listadas do topo para a base.

Tabela 6.5 –
Composição da camada suporte do filtro rápido.

	Subcamada	Tamanho dos grãos (mm)	Espessura (cm)
Filtro rápido	topo	2,4 a 3,2	7
	4 ^a	3,2 a 6,4	9
	3 ^a	6,4 a 12,7	9
	2 ^a	12,7 a 19	5
	1 ^a	19 a 38	10
	base	25 a 38	15

As Tabelas 6.6 e 6.7 apresentam, respectivamente, as características do meio filtrante do filtro rápido e do meio granular utilizado no floculador.

Tabela 6.6 –
Características do meio filtrante do filtro rápido.

Características do meio filtrante	Filtro rápido descendente
Tamanho dos grãos (mm)	0,84 a 1,68
Tamanho efetivo (mm)	1,2
Coefficiente de desuniformidade	1,2
Espessura da camada (cm)	75
Material cedido pela COPASA	

Tabela 6.7 –
Características do meio granular do floculador.

Características da camada do floculador	
Tamanho médio dos grãos (mm)	6,4 a 25,4
Coefficiente de esfericidade	0,8
Espessura da camada (cm)	50

As características do carvão ativado granular utilizado encontram-se na Tabela 6.8. Os filtros funcionavam com taxa de filtração constante e nível variável.

Tabela 6.8 –
Características do carvão ativado granular.

Características do CAG	
Propriedades	Especificação
Carbono	9 a 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Fosfato tricálcico	70 a 76%
Carbonato de cálcio	7 a 9%
Sulfato de cálcio	0,1 a 0,2%
Área superficial específica total (BET N ²)	200 m ² /g
Área superficial do Carbono	50 m ² /g
Ferro	< 0,3%
Tamanho de poro	7,5 a 60.000 nm
Volume de poro	0,225 cm ³ /g
Umidade	< 5%
Densidade Aparente	0,65 g/cm ³
Dureza	> 80
*Número de iodo	93 mg · L ⁻¹
*Azul de metileno	50 mg · L ⁻¹

Fonte: Dados do fornecedor.

*Fonte: Silva (2005).

Espessura da camada no filtro: 50 cm.

A Tabela 6.9 apresenta alguns dados da membrana de ultrafiltração utilizada durante os experimentos.

Tabela 6.9 –
Características da membrana de ultrafiltração – poliestersulfona.

Parâmetro	Valores
Temperatura máxima	50°C
pH de operação	3 a 11
Área de membrana – modelo PW4040F	7,9 m ²
Taxa de aplicação superficial	15 a 40 L m ⁻² h ⁻¹
Vazão máxima	320 L h ⁻¹
Peso molecular de corte	10.000 g mol ⁻¹
*Dimensões da membrana	
Comprimento	101,6 cm
Diâmetro	9,9cm
Diâmetro interno (diâmetro do tubo de veiculação do permeado)	1,9cm

Fonte: Silva Á. (2008), adaptado.

* Dados do fornecedor

6.2 Procedimento experimental

As etapas do procedimento experimental foram as seguintes: *i*) ensaios em bancada; *ii*) preparo da água do estudo; *iii*) ensaios na ETA piloto; *iv*) análises físico-químicas e procedimentos de extração e eluição das amostras para quantificação de EE2; e *vi*) análise cromatográfica com detecção por espectrometria de massas. A Figura 6.5 apresenta um fluxograma do procedimento experimental. A vazão utilizada em todos os experimentos foi de $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, exceto para a filtração em membrana cuja vazão foi de $240 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, sendo a vazão do permeado de $180 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ e do rejeito $60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

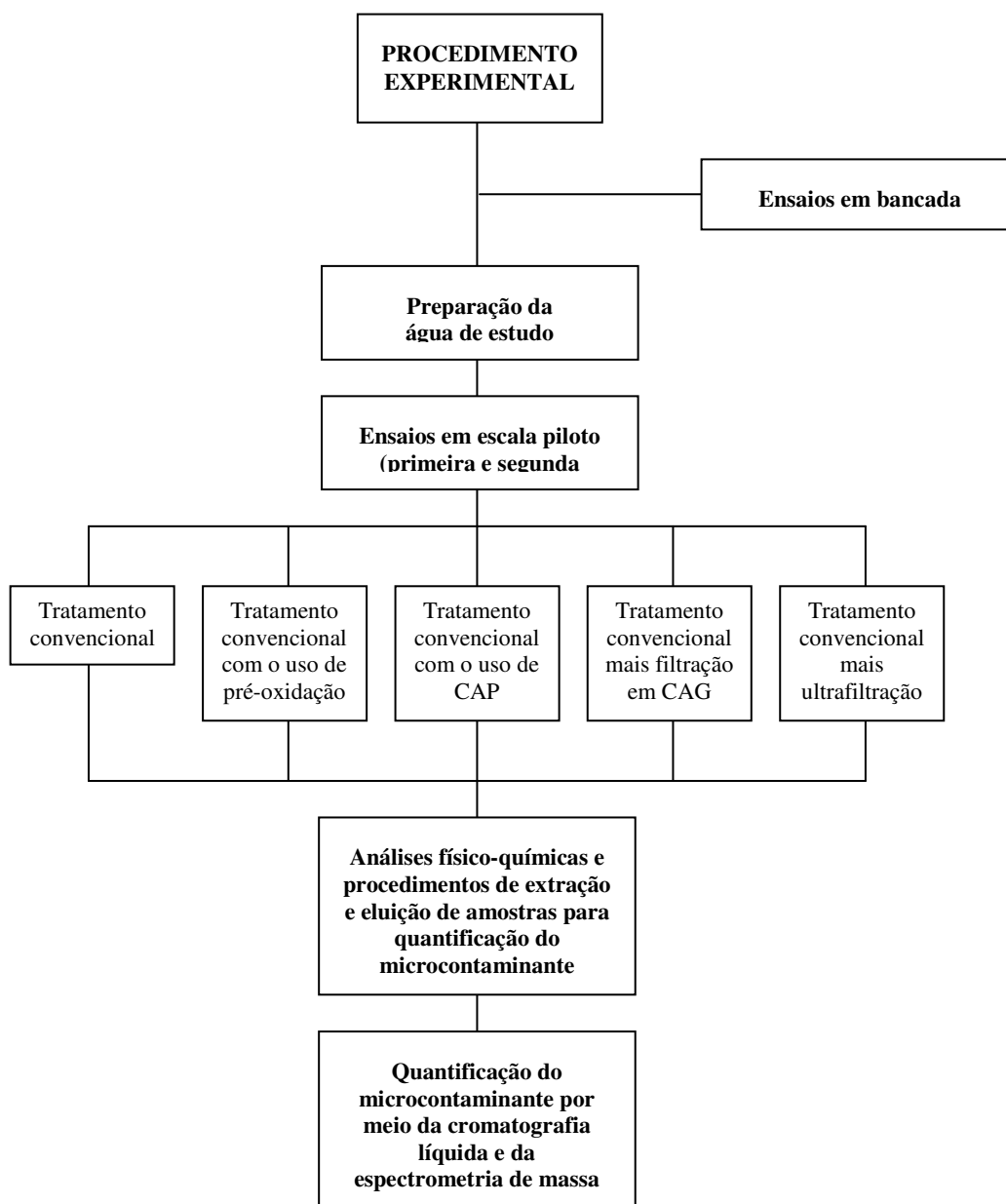


Figura 6.5 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.

6.2.1 Procedimento para o preparo da água do estudo

Para obter a água do estudo, preliminarmente eram preparadas as seguintes suspensões e soluções: *i*) suspensões de caulim para gerar turbidez e cor aparente; *ii*) solução de bicarbonato de sódio para proporcionar alcalinidade; e *iii*) solução do microcontaminante a ser estudado EE2.

6.2.1.1 Preparo da suspensão de caulim

O preparo das suspensões, de modo a alcançar a turbidez desejada – ora de 10 ± 1 uT (AB Tipo I), ora de 100 ± 10 uT (AB Tipo II) – foi o mesmo proposto por Silva (2008), que consiste em utilizar o equipamento de *jar test* para preparar a suspensão de caulim em seis jarros simultaneamente, conforme a seguinte sequência: *i*) eram colocados, em cada jarro, 2,0 L de água destilada e 40,0 g de caulim micronizado; *ii*) misturava-se essa suspensão por duas horas com rotação de 150 rpm; *iii*) desligava-se o equipamento e deixava-se a suspensão em repouso por 21 h; *iv*) após esse tempo de repouso, coletava-se o sobrenadante de cada jarro, de maneira que não ocorresse a ressuspensão do material sedimentado; e *v*) o sobrenadante coletado era armazenado, em recipientes plásticos, até o dia do experimento.

Devido à grande quantidade de suspensão de caulim necessária para cada experimento, além do equipamento de *jar test* mencionado, utilizou-se também um misturador mecânico, composto de um tripé ao qual foi fixada uma furadeira elétrica, cuja rotação podia chegar a 2800 rpm. A essa furadeira foi fixada uma paleta com comprimento de 10 cm e largura de 2,5 cm. O tempo de mistura e o tempo de repouso da suspensão foram os mesmos adotados por Silva (2008). A suspensão de caulim era preparada com antecedência e armazenada em recipientes plásticos até o dia do experimento, quando era homogeneizada antes de ser introduzida no reservatório.

Preliminarmente ao preparo da água do estudo foram realizados ensaios de bancada para definir a quantidade de suspensão de caulim necessária para produzir 5.000 L de água bruta, ora com turbidez de 10 ± 1 uT (AB Tipo I) e ora de 100 ± 10 uT (AB Tipo II). Nesses experimentos, ora acrescentava-se um volume variado de suspensão de caulim a um volume fixo de água, ora acrescentava-se um volume fixo de caulim a um volume variado de água, medindo-se a turbidez da água ao longo de todo o procedimento.

6.2.1.2 Preparo da solução de bicarbonato de sódio

Para alcançar a alcalinidade desejada, adotou-se o valor $35,0 \pm 5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de carbonato de cálcio. A fim de se criar um tampão capaz de resistir às mudanças bruscas de pH na água bruta durante a realização dos experimentos. Bianchetti (2008), em seus estudos em escala de bancada, também utilizou esse valor de alcalinidade para avaliar a remoção de etinilestradiol.

Para preparar a solução de bicarbonato de sódio, que proporcionava à água do estudo a alcalinidade desejada, adicionavam-se 28,75 g de bicarbonato de sódio a 1,0 L de água destilada.

6.2.1.3 Preparo da solução de etinilestradiol

O etinilestradiol utilizado para preparar as soluções dos experimentos em escala piloto também foi o mesmo utilizado por Bianchetti (2008) em seus ensaios de bancada. A solução era preparada previamente, seguindo o procedimento utilizado por esse autor, ou seja, em um balão de 1,0 L, colocavam-se 100,0 mL de metanol; adicionavam-se 10,0 mg de EE2 e, depois, 900,0 mL de água deionizada. Essa solução era guardada em um frasco âmbar e conservada refrigerada ($T_{\text{méd.}} = 6^{\circ}\text{C}$).

6.2.1.4 Vazão, volume e preparo da água para cada experimento

A vazão tratada na ETA piloto era de $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Cada ensaio durava cerca de 18 a 24 horas, sendo que a primeira amostra para avaliar a qualidade da água tratada era coletada somente após sete horas de funcionamento da ETA, tempo suficiente para o ajuste das condições operacionais do sistema.

O volume de água preparado para cada experimento em escala piloto era de aproximadamente 5.000 L. A maior parte desse volume de água – 4.200 L – era tratada na ETA piloto. Outra parte, de aproximadamente 400 L, era utilizada para medir a turbidez *online*. O volume restante, também de cerca de 400 L, era mantido no reservatório com a finalidade de não deixar entrar ar na bomba que recirculava a água dentro do reservatório. Essa bomba recalrava a água para a caixa distribuidora de vazão, onde se fazia o controle da vazão.

A água para os ensaios era preparada utilizando água potável, que era filtrada em um filtro de carvão Quimis Q382 para remover o cloro residual, respeitando os limites de vazão e de pressão especificados no manual desse filtro, quais sejam, 0,28 L/s e 10,33 m.c.a,

respectivamente. A água filtrada era armazenada num reservatório de 5.000 L, de onde coletavam-se amostras para medir o cloro residual, utilizando um comparador colorimétrico.

Depois, adicionavam-se a essa água: a suspensão de caulim, para proporcionar turbidez, a solução de bicarbonato de sódio, para conferir alcalinidade, e o microcontaminante, o EE2, conforme explicado a seguir.

Antes de adicionar a suspensão de caulim e a solução de bicarbonato de sódio à água, ligava-se a bomba para que a água ficasse recirculando dentro do reservatório. Em seguida, adicionava-se um volume de aproximadamente 18 L ou 180 L de suspensão de caulim para gerar turbidez aproximada de 10 ± 1 uT ou de 100 ± 10 uT, respectivamente e a solução de bicarbonato de sódio para proporcionar alcalinidade na faixa de $35,0 \pm 5,0$ mg/L de carbonato de cálcio. A faixa de pH da água bruta estudada durante os experimentos variou entre $7,5 \pm 0,7$.

Após um tempo de aproximadamente uma hora, coletava-se uma amostra e conferiam-se os valores dos parâmetros para verificar se estavam na faixa desejada. Caso algum dos valores ficasse fora da faixa desejada, procedia-se a correção. Quando os valores estavam na faixa esperada, adicionava-se a solução estoque de EE2 à água, de forma a obter a concentração desejada, de acordo com a etapa do experimento ($30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ na primeira, $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ na segunda etapa).

Na primeira etapa dos experimentos, após a filtração no filtro de carvão Quimis, o cloro residual permaneceu na faixa entre 0,7 e 0,3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, devido à limitação do próprio filtro. Já nos ensaios da segunda etapa foi adicionado à água o tiosulfato de sódio, um agente redutor. Assim, o cloro remanescente diminuía quando oxidava o tiosulfato de sódio, ficando próximo a $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que é o limite de quantificação do comparador colorimétrico.

Nos ensaios em que foi avaliada a pré-oxidação, tomou-se o cuidado de não adicionar uma quantidade elevada de tiosulfato de sódio à água que seria tratada, evitando-se, dessa maneira, que, durante a pré-oxidação com hipoclorito de sódio, esse fosse reduzido quando oxidasse o tiosulfato de sódio. Nesses ensaios o cloro residual da água do estudo a ser tratada ficou entre 0,1 e 0,2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

6.2.2 Ensaios de bancada

O tipo de coagulante e a dose a serem utilizados nos experimentos em escala piloto foram definidos preliminarmente por Bianchetti (2008) em testes em escala de bancada com águas com as mesmas características das águas do presente estudo. Por meio dos menores valores de turbidez e cor aparente obtidos nos ensaios de bancada em função da dose e tipo de coagulante e pH de coagulação, definiu-se que o coagulante a ser utilizado nos experimentos em escala piloto seria o sulfato de alumínio com dose de $22,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, tanto para água bruta tipo I ($10 \pm 1 \text{ uT}$) quanto para água tipo II ($100 \pm 10 \text{ uT}$).

Nos experimentos realizados na instalação-piloto com água bruta de $100 \pm 10 \text{ uT}$ (AB Tipo II), nos quais foi avaliado o tratamento convencional, testou-se também o uso de polímero. Previamente a esses experimentos foram realizados estudos em bancada, nos quais foram adotados os seguintes parâmetros hidráulicos testados por Bianchetti (2008): *a*) mistura rápida: gradiente de velocidade médio (Gmr) de 800 s^{-1} e o tempo de mistura rápida (Tmr) de 30 s; *b*) floculação: gradiente de velocidade médio de (Gf) de 30 s^{-1} e o tempo de floculação (Tf) de 25 min; e *c*) velocidade de sedimentação (vs) de $1 \text{ min} \cdot \text{cm}^{-1}$. Foram avaliadas as seguintes doses de sulfato e polímero catiônico como auxiliar de coagulação: $22,50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $22,50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $25,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $30,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

6.2.3 Ensaios na ETA piloto

A instalação piloto foi montada no laboratório de hidráulica da UFMG para avaliar a remoção de EE2 por meio das seguintes técnicas: *i*) tratamento convencional (ou ciclo completo), *ii*) tratamento convencional seguido de filtração em carvão ativado granular, *iii*) tratamento convencional seguido de ultrafiltração, *iv*) tratamento convencional com pré-oxidação e *v*) tratamento convencional utilizando carvão ativado em pó. Essas técnicas foram testadas tanto para a água com turbidez $10 \pm 1 \text{ uT}$ (AB Tipo I), quanto para aquela com turbidez de $100 \pm 10 \text{ uT}$ (AB Tipo II).

As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam informações dos ensaios realizados na primeira e na segunda etapas, com as características da água estudada, os parâmetros monitorados, as técnicas de tratamento avaliadas, a dose dos produtos químicos utilizados e o número de ensaios e de amostras coletadas durante os experimentos.

Para cada ensaio eram coletadas amostras de água bruta e de água tratada para análises de cor aparente, turbidez, pH e concentração de EE2. O intervalo entre coletas em cada carreira de filtração era de aproximadamente sete horas.

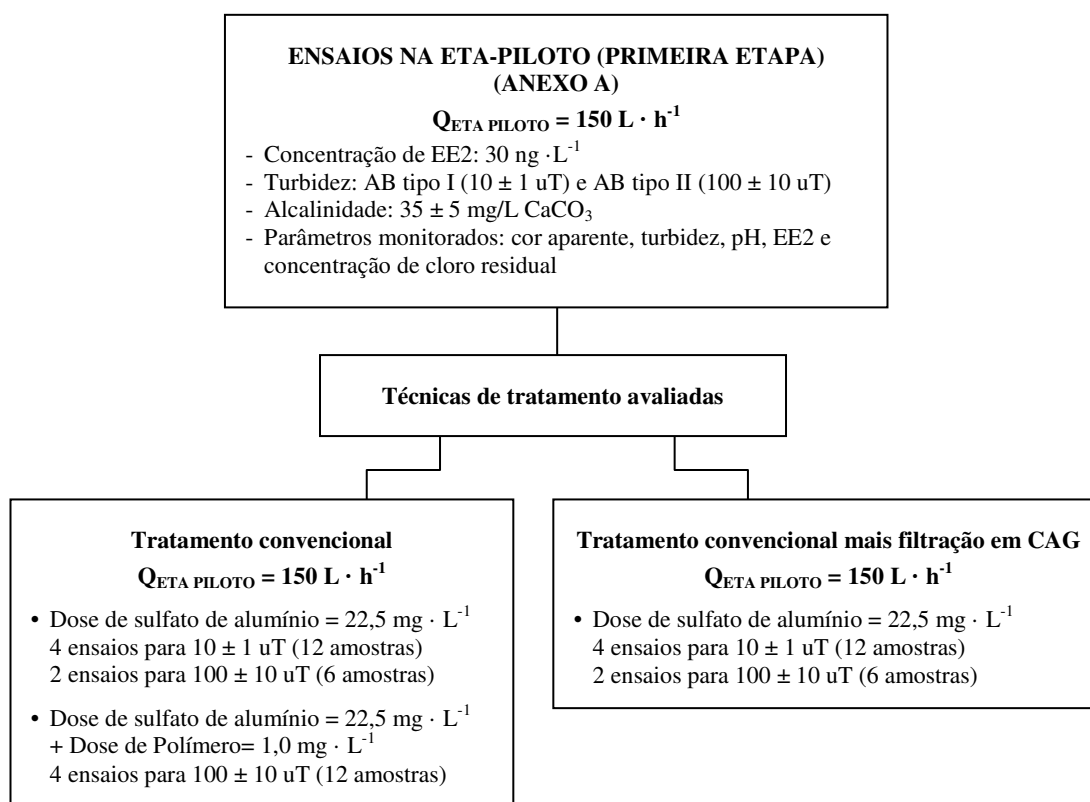


Figura 6.6 – Fluxograma dos ensaios realizados na primeira etapa, características da água bruta, parâmetros monitorados, técnicas avaliadas, doses de produtos e número de ensaios e de amostras.

O coagulante utilizado durante o experimento foi o sulfato de alumínio 14 a 18 H₂O. Em alguns ensaios, conforme se pode observar na Figura 6.6, acrescentou-se polímero catônico como auxiliar de coagulação. Nos ensaios em que foi avaliado o uso da pré-oxidação, utilizou-se o hipoclorito de sódio 4 a 6% m/v.

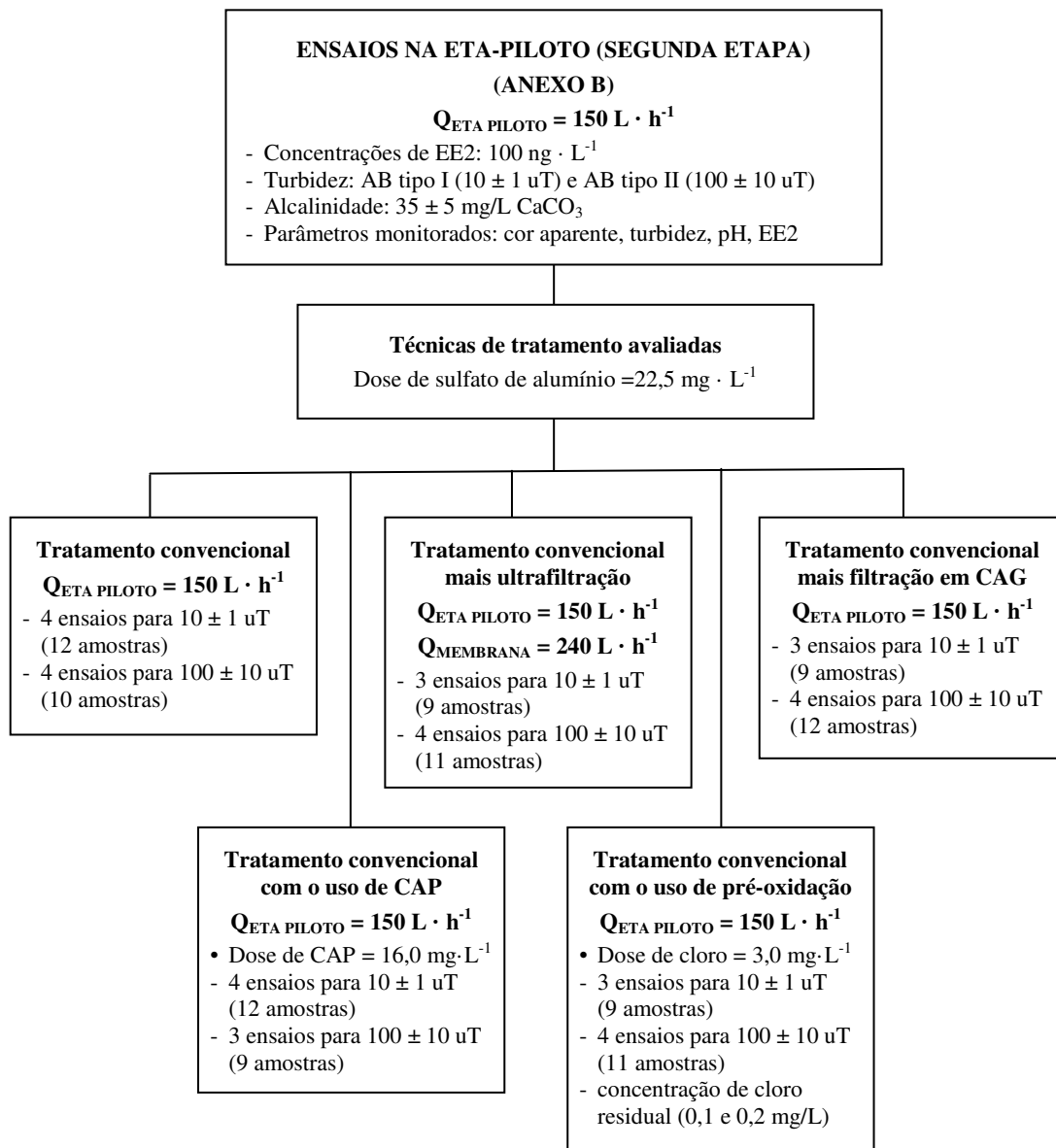


Figura 6.7 – Fluxograma dos ensaios realizados na segunda etapa, características da água bruta, parâmetros monitorados, técnicas avaliadas, doses de produtos e número de ensaios e de amostras.

Foram utilizados turbidímetros em linha para medir a turbidez da água bruta e da água filtrada, ora do efluente do filtro rápido de fluxo descendente, ora do efluente do filtro de CAG, dependendo de como a água estivesse sendo tratada. Antes de iniciar os experimentos na instalação piloto, esses turbidímetros foram calibrados.

A sequência para realização dos ensaios em escala piloto utilizando o tratamento convencional (coagulação, floculação, decantação e filtração rápida de fluxo descendente) foi a seguinte:

- 1) Preparava-se a água com a turbidez desejada – 10 ± 1 uT (AB Tipo I) ou 100 ± 10 uT (AB Tipo II). Conforme relatado anteriormente, para promover melhor mistura e evitar a sedimentação do caulim, essa água era mantida em constante movimento por meio de bombas, que, simultaneamente, recalavam a água bruta para a caixa controladora de vazão e promoviam a recirculação da água no interior do reservatório.
- 2) Lavava-se o filtro piloto rápido e o floculador com água potável por pelo menos 5 minutos, antes de se começar o ensaio. A expansão do meio filtrante para limpeza do filtro rápido era de aproximadamente 30%.
- 3) Preparavam-se as soluções necessárias para cada experimento, que eram colocadas em recipientes plásticos distintos, os quais eram deixados próximos às bombas dosadoras.
- 4) Calibravam-se as bombas dosadoras de forma a obter as vazões correspondentes às doses desejadas.
- 5) Abria-se o registro que conduzia a água bruta do reservatório de 5.000 L até a caixa de distribuição de vazão. Depois, controlava-se a vazão, girando o tubo rosqueável até que se atingisse a vazão desejada de $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Então dosavam-se os produtos químicos para tratar a água, dependendo da técnica de tratamento a ser avaliada (ora o sulfato de alumínio, ora o sulfato de alumínio juntamente com o CAP e ora o sulfato de alumínio concomitantemente com o hipoclorito de sódio) na saída da caixa de distribuição de vazão (início da tubulação que conduzia a água ao floculador).
- 6) Iniciava-se o funcionamento da instalação piloto, abrindo-se o registro de entrada de água coagulada para o floculador. Após a floculação, a água era conduzida para o decantador de placas paralelas e daí para o filtro rápido de fluxo descendente. O tempo necessário para o ajuste das condições operacionais do sistema era de aproximadamente de 4 horas.
- 7) Durante o ensaio, coletavam-se amostras de água bruta e de água filtrada para medir a cor aparente, a turbidez e o pH. Depois, procedia-se à extração em fase sólida e de eluição das amostras. Para cada ensaio foram coletadas três amostras de água bruta e três de água tratada na ETA piloto.
- 8) O ensaio era encerrado depois de aproximadamente 18 a 24 horas, devido à dificuldade de monitoramento e de coleta de amostras após esse período.

- 9) Após o término de cada ensaio, lavava-se o filtro descendente com água potável por cinco minutos, de modo que o leito filtrante expandisse cerca de 30%. Realizava-se a descarga de fundo do floculador e, em seguida, o floculador também era lavado com água potável por cerca de 5 minutos. Simultaneamente à lavagem do floculador, fazia-se a descarga de fundo de decantador. Por último, tirava-se a água remanescente do reservatório de 5.000 L, que então era lavado.
- 10) Enchia-se com água potável as unidades de tratamento após sua limpeza, para facilitar a partida do próximo ensaio a ser realizado, evitando dessa maneira os problemas decorrentes de eventual entrada de ar. As vazões eram sempre aferidas antes do momento da coletas das amostras.

Para os ensaios em que a água era tratada por ciclo completo e, além disso, era filtrada, ora em filtro de carvão ativado granular, ora em filtro de membrana de ultrafiltração, os procedimentos para realização eram os mesmos, exceto pelo fato do filtro de CAG e da membrana não serem lavados após o término de cada carreira de filtração.

Durante os experimentos em que estava sendo avaliado o tratamento convencional juntamente com o uso do carvão ativado granular, a água era conduzida da saída do filtro descendente imediatamente para o filtro de CAG.

Nos ensaios em que se utilizou o tratamento convencional seguido por filtração em membrana (ultrafiltração), a água, após ser tratada por ciclo completo, era conduzida por gravidade, utilizando uma mangueira de 25 mm diâmetro, para um dos reservatórios, onde ficava armazenada até que se acumulasse um volume de água suficiente para iniciar a filtração em membrana. Essa água era então bombeada do reservatório onde estava armazenada para a caixa distribuidora de vazão, a mesma utilizada no tratamento convencional, de onde a água era conduzida para o aparato de membrana de ultrafiltração por meio de uma mangueira de alta pressão, de 12,5 mm diâmetro.

O volume de água tratada durante o experimento em membrana de ultrafiltração era menor do que o volume afluente ao tratamento convencional. Isso ocorria por três razões. Primeiro, porque a água que era conduzida para o tratamento por ciclo completo era descartada por 4 horas, tempo necessário para o ajuste das condições operacionais do sistema. Segundo, porque uma parte do volume de água era utilizada para medir a turbidez da água bruta e da água tratada *on line*, enquanto outra parte ficava no reservatório para evitar a entrada de ar na

bomba durante o tratamento por ciclo completo. E, terceiro, porque a operação do aparato de membrana de ultrafiltração foi realizada adotando-se o mesmo critério utilizado por Silva, Á. (2008), ou seja, a proporção da vazão foi de $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($180 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) de permeado para $1,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) de rejeito. Diante disso, embora a vazão de entrada fosse maior, totalizando $240 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, o volume de água tratado no aparato de membrana era menor e a carreira de filtração era interrompida após um tempo de funcionamento que variava de 6 e 8 horas.

Para o funcionamento do aparato em membrana, ligava-se o painel de controle de energia e controlava-se a vazão do rejeito e do permeado. A pressão utilizada durante o experimento foi a mínima necessária para o funcionamento da membrana 15 m.c.a ou 1,5 atm. A Figura 6.8 apresenta o painel de controle do aparato em membrana, constituído de: painel elétrico, rotômetros para medições de vazões tanto na linha do permeado como no rejeito (concentrado), manômetro para controle da pressão na linha de alimentação, válvulas para controlar a entrada da água a ser tratada. Durante o experimento, a vazão do permeado e do rejeito mantiveram-se constantes.

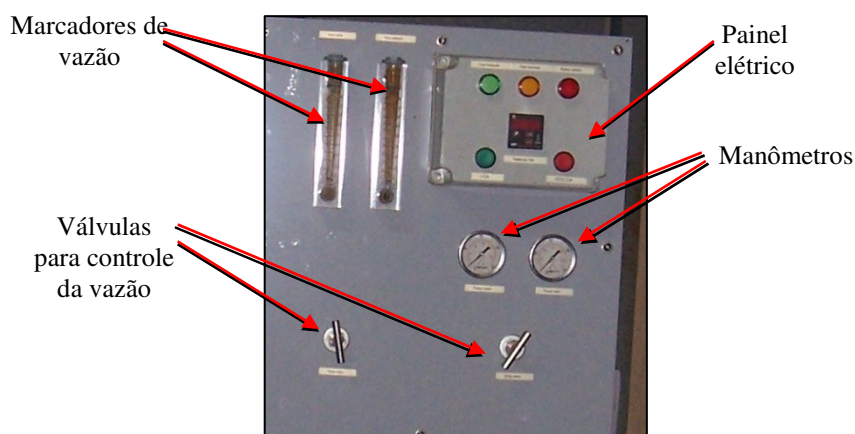


Figura 6.8 – Painel do aparato de separação em membrana.

6.2.4 Análises físicas e químicas e procedimentos de preparo das amostras para quantificar o EE2 por meio de cromatografia líquida e espectrometria de massa

Preliminarmente à detecção e à quantificação do EE2 por meio de cromatografia líquida e espectrometria de massa, das amostras obtidas durante os experimentos em escala piloto, faziam-se os procedimentos de extração e eluição. Tais procedimentos eram efetuados preferencialmente no dia da coleta ou, caso isso não fosse possível, em, no máximo, quarenta

e oito horas a depois da coleta. Nesse último caso, as amostras eram mantidas refrigeradas ($T_{\text{méd.}} = 6^{\circ}\text{C}$).

As análises físicas e químicas (cor aparente, turbidez, alcalinidade e pH) e o preparo das amostras para análise de microcontaminantes foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. A identificação e a quantificação do EE2 por meio de espectrometria de massa foram realizadas no laboratório do Departamento de Química da UFOP.

A vidraria utilizada durante o preparo das amostras para identificação e quantificação do micropoluentes era lavada com água e sabão e deixada de molho em ácido nítrico (solução a 2,5%) por pelo menos 24 horas. Após esse período, era enxaguada com água destilada.

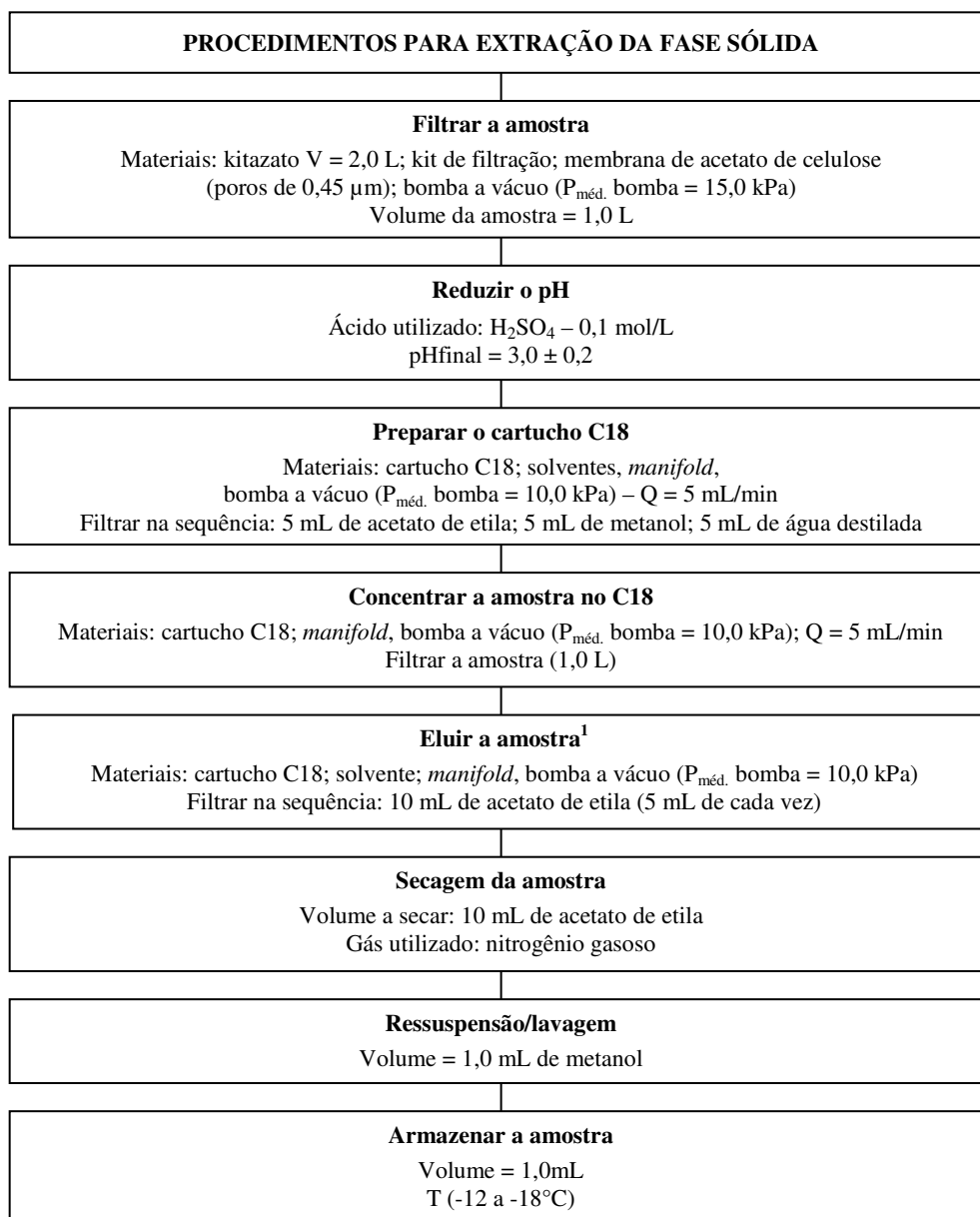
De maneira a evitar a fotodegradação das amostras, estas eram coletadas em frascos de vidro âmbar de 1,0 L. Após a limpeza desses vidros e antes da coleta das amostras, eram adicionados 5 mL de metanol, a fim de evitar uma possível degradação do micropoluentes por algum microrganismo. O limite máximo que se deve adicionar de metanol à amostra de água coletada é de 1% do seu volume. Deve-se tomar esse cuidado a fim de evitar baixos índices de recuperação durante a extração.

A sequência dos procedimentos para as análises físicas e químicas, extração em fase sólida e eluição das amostras foi a seguinte:

- 1) Coletavam-se as amostras e, caso os procedimentos de extração em fase sólida e de análise físicas e química não fossem realizados no mesmo dia, elas eram mantidas em frascos âmbar e refrigeradas até o dia de realizá-los, sendo retiradas da geladeira cerca de duas horas antes do início dos procedimentos, para que atingissem a temperatura ambiente.
- 2) Mediam-se a turbidez, a cor aparente e o pH seguindo as prescrições do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).
- 3) Iniciavam-se os **procedimentos para extração em fase sólida**. A Figura 6.9 apresenta um fluxograma desses procedimentos que consistiam em: *i*) filtrar a amostra, *ii*) reduzir o pH; *iii*) preparar o cartucho C18 para receber a amostra; *iv*) concentrar a amostra no cartucho C18 e *v*) eluir a amostra. As metodologias adotadas para os procedimentos de

extração e de eluição foram as propostas por Wang *et al.* (2005) e adaptadas por Moreira (2008).

- 3.1) **Filtração da amostra:** para evitar a colmatação dos cartuchos C18, utilizados na extração em fase sólida, filtrava-se a amostra, de 1,0 L, utilizando membrana de acetato de celulose, com poros de 0,45 μm . Essa membrana era inserida em um kit de filtração, o qual, por sua vez, era acoplado ao *kitazato* (volume de 2,0 L), que estava interligado à bomba a vácuo. A filtração era realizada com uma pressão média de 15 kPa. O tempo de filtração variava em função da qualidade da água da amostra coletada durante o ensaio em escala piloto, que dependia da técnica de tratamento estudada. Embora o uso da membrana de fibra de vidro seja recomendado, no presente trabalho ela não foi utilizada, devido a seu custo elevado e porque, segundo Moreira (2008), o procedimento de filtrar a amostra em membrana de acetato de celulose não leva à redução da concentração de EE2.
- 3.2) **Redução do pH:** após filtrar as amostras, reduzia-se o pH para $3,0 \pm 0,2$, por meio de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Esse procedimento era realizado com o intuito de melhorar a afinidade entre o microcontaminante (contido no meio aquoso da amostra a ser percolada) e o meio poroso do cartucho C18, durante a extração em fase sólida. O cartucho C18 constitui-se de um meio poroso, composto de octadecil, o qual tem afinidade com os compostos orgânicos estudados.



¹ Houve um espaçamento temporal entre a extração e a eluição. Ou seja, os cartuchos eram congelados e depois, prestes a serem enviados para a UFOP, eram eluídos.

Figura 6.9 – Fluxograma dos procedimentos de extração e eluição das amostras.

3.3) **Preparo do cartucho C18:** o cartucho C18 era preparado antes da extração em fase sólida também com a finalidade de melhorar a afinidade entre o microcontaminante contido na amostra e o meio poroso do cartucho, de forma que, à medida que a amostra percolasse, o microcontaminante ficasse retido, o máximo possível, no cartucho. O procedimento do preparo consistia em inserir o cartucho C18 no *manifold* e fazer a filtração forçada (P_{méd.} = 10 kPa) dos solventes (acetato de etila, metanol e água deionizada) no cartucho, utilizando

uma bomba a vácuo. Os solventes eram inseridos no cartucho com seringas de vidro graduadas, distintas para cada solvente, observando a seguinte sequência: colocavam-se 5 mL de acetato de etila no cartucho; depois, fazia-se o mesmo com 5 mL de metanol e, por último, com 5 mL de água deionizada, sempre deixando que cada solvente filtrasse, antes de colocar o seguinte. Também tomava-se o cuidado de não deixar que o cartucho secasse em nenhum momento, evitando assim, caminhos preferenciais ou a sua colmatagem.

3.4) **Concentração da amostra no cartucho C18:** terminado o preparo do cartucho C18, colocava-se a amostra para ser extraída (Figura 6.10). Também nessa etapa evitou-se que o cartucho C18 secasse. Além disso, procurou-se manter a vazão, durante a filtração, próxima de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($P_{\text{méd.}} = 10 \text{ kPa}$), evitando assim o surgimento de caminhos preferenciais e a consequente perda da capacidade de retenção do microcontaminante no meio poroso do cartucho C18. O tempo de extração variava de amostra para amostra (de 2 horas a 5 horas), mesmo mantendo-se a pressão da bomba constante. Depois que toda a amostra era filtrada (concentrada) no cartucho C18, deixava-se a bomba a vácuo funcionando por aproximadamente mais 30 minutos, para que o cartucho secasse. Em seguida, colocava-se o cartucho C18 num saco plástico. Procurava-se retirar manualmente o ar que ele continha, antes de fechá-lo. O saco plástico era então embrulhado numa folha de alumínio e guardado no *freezer* (temperatura entre -12 e -18°C), onde permanecia até o dia da eluição. Nenhuma amostra permaneceu mais do que seis meses guardada até se fazer a eluição. Segundo Moreira (2008), esse tempo é considerado o limite para não haver comprometimento das amostras.



Figura 6.10 – Extração em fase sólida: etapa de filtração no cartucho C18 para concentrar o microcontaminante.

3.5) **Eluição da amostra:** para fazer a eluição, retiravam-se do *freezer* os cartuchos C18, que eram encaixados no *manifold*, onde eram deixados entre 30 e 60 minutos para que atingissem a temperatura ambiente. Logo abaixo de cada cartucho, eram colocados tubos de ensaio, devidamente identificados com o número do cartucho correspondente (Figura 6.11).

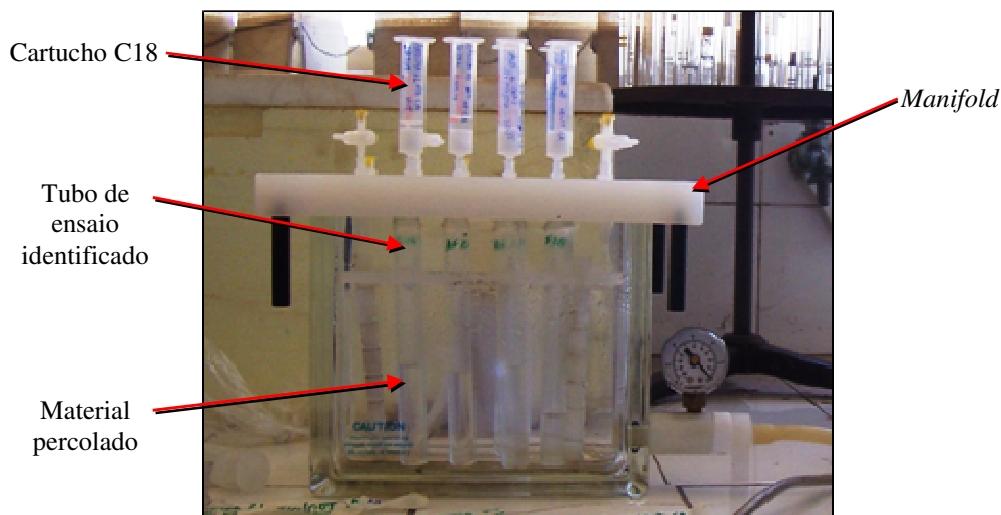


Figura 6.11 – Eluição do cartucho C18 e obtenção dos extratos orgânicos contendo o EE2.

Inseriam-se 5 mL de acetato de etila no cartucho, deixando percolar por gravidade. Repetia-se esse procedimento com mais 5 mL de acetato de etila. Ligava-se então a bomba a vácuo, com uma pressão de 10 kPa, para garantir a total dessorção do microcontaminante do cartucho C18. Deixava-se a bomba ligada até que os cartuchos não mais gotejassem nos tubos de ensaio.

3.6) **Secagem das amostras com nitrogênio gasoso:** Os tubos de ensaio, que continham o percolado, eram colocados numa grade dentro de uma bandeja com água (Figura 6.12) para secagem, utilizando nitrogênio gasoso (Figura 6.14), o que levava aproximadamente três horas. A água na bandeja servia para minimizar o impacto do resfriamento ocasionado pelo nitrogênio durante a secagem.

Depois que os tubos de ensaio estavam completamente secos, fazia-se a ressuspensão (lavagem), utilizando uma pipeta de precisão e 1,0 mL de metanol. Essa lavagem era feita da seguinte maneira: eram colocados 300 μ L de metanol dentro do tubo de ensaio, fazendo movimentos em círculo, para que o metanol entrasse em contato com a parede do tubo, retirando, assim, o microcontaminante nela retido. Após a lavagem, o material contido no tubo era pipetado e

transportado para o *vial*. Todo esse procedimento era executado mais duas vezes, a segunda com 300 µL de metanol e a terceira com 400 µL de metanol. Empregou-se o metanol porque ele é utilizado como fase móvel na cromatografia e apresenta melhores propriedades para o método cromatográfico desenvolvido (MOREIRA, 2008).

Por fim, os *vials* e os frascos âmbar com as amostras eram colocados em um *freezer* (temperatura entre -12 e -18°C) onde eram mantidos até serem enviados para análise no laboratório na UFOP. As amostras eram transportadas em caixas de isopor com cubos de gelo, para que ficassem resfriadas. Após o transporte, as amostras eram colocadas no *freezer* no laboratório da UFOP até o dia de serem analisadas.

Na segunda etapa dos experimentos, na tentativa de minimizar eventuais perdas do EE2, os procedimentos de eluição foram alterados. Ao invés de usar tubos de ensaio durante a eluição, foram usados frascos âmbar de 30 mL. Nesse frasco eram realizadas todas as etapas do procedimento de eluição (dessorção do contaminante para coleta do filtrado, secagem com nitrogênio e lavagem) (Figura 6.13). Além disso, a lavagem passou a ser realizada em uma única etapa, na qual, utilizando uma pipeta de precisão, era inserido, de uma só vez, 1,0 mL de metanol no frasco âmbar, que era então fechado e agitado manualmente, com a finalidade de se retirar da parede do frasco o microcontaminante a ser quantificado, concentrando-o na massa líquida. Por último, os frascos eram armazenados e transportados do mesmo modo que os *vials*.



Tubo de ensaio

Figura 6.12 – Detalhe da secagem da amostra em tubos de ensaios.



Frascos âmbar

Figura 6.13 – Detalhe da secagem da amostra nos frascos âmbar.



Figura 6.14 – Secagem da amostra com Nitrogênio gasoso.

6.2.5 Análise cromatográfica

As análises de detecção e de quantificação dos microcontaminantes, por meio de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa foram realizadas no laboratório da UFOP.

De acordo com o fabricante do equipamento, o cromatógrafo líquido – espectrômetro de massa IT-TOF – é um equipamento híbrido ideal para investigações e identificação de microcontaminantes ambientais orgânicos, por possuir alta resolução e sensibilidade. O espectrômetro de massas utilizado para as análises foi o *Shimadzu* LC-IT-TOF, equipado com fonte de ionização *electrospray* (modo negativo: -3,5 kV; modo positivo: + 4,5 kV). Esse aparelho possui dois analisadores de massa em série: um “*ion trap* (IT)” seguido de um “TOF – *time of flight*”, que conferem alta sensibilidade e resolução na obtenção de espectros.

A configuração do equipamento utilizado nas análises das amostras (Tabela 6.10) foi a mesma utilizada por Moreira (2008).

Tabela 6.10 –
Condições de análise do EE2 por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas utilizada por Moreira (2008).

Aparelho	Shimadzu LCMS-IT-TOF
Módulos	CBM-20A (Controlador de Sistema) DGU-20A3 (Degaseificador) LC-20AD (Propulsão de Solventes) SIL-20A (Injetor Automático) IT-TOF (Espectrômetro de massas)
Pré-Coluna	Phenomenex C18 (ODS) (4,0 mm x 2,0 mm)
Vazão da Fase Móvel	0,2 mL · min ⁻¹ (metanol e água)
Gradiente de concentração (água e metanol)	Varição de 30 a 85% de metanol em 5 minutos; Estabilização a 85% de metanol por 3 minutos; Aumento para 100% de metanol e estabilização por 8 minutos; Redução para 0% de metanol e estabilização por 2 minutos; Aumento para 30% de metanol e estabilização por 5 minutos. Tempo total de análise: 23 minutos.
Volume de injeção da amostra	5 µL (injeção automática)
Gases Utilizados	Argônio (gás de colisão) Nitrogênio (Gás de nebulização). Pressão: 100 kPa
Temperatura do CDL1	200°C
Voltagem do detector	1,65 kV
Interface	Eletronspray ionization (ESI) - modo negativo
Intervalo de varredura m/z	100 a 350
Íons monitorados	EE2: m/z = 295,17
Tempo de acumulação de íons	EE2: 100 milissegundos

Fonte: CDL: *Curved Desolvation Line* (Kaihara *et al.*, 2002; Schug e McNair, 2003, *apud* Moreira, 2008).

Previamente às análises dos microcontaminantes, calibrava-se o equipamento utilizando o padrão do contaminante a ser analisado, ou seja, usando a técnica de calibração externa. Então, injetavam-se as amostras para identificar e quantificar o microcontaminante. O método analítico foi devidamente validado utilizando parâmetros determinados pelo INMETRO e ANVISA, conforme detalhes apresentados em Moreira (2008).

Os resultados eram fornecidos por meio do *software LabSolutions/LCMS Real Time Analysis* (versão 3.41, Shimadzu Corporation). Esse *software* gera gráficos que representam os picos do microcontaminante. Detecta-se um microcontaminante quando os picos no gráfico referentes ao microcontaminante contido na amostra coincidem com os picos referentes ao padrão do contaminante analisado.

Por meio de cálculo das áreas das curvas, também elaborados pelo *software*, chegava-se aos valores das concentrações contidas nas amostras injetadas. Os limites de detecção e de

quantificação do equipamento para o EE2 analisado eram de $1,67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e de $5,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

6.3 Critérios adotados para o tratamento estatístico dos dados

Para avaliar os dados obtidos durante os experimentos foi utilizada estatística descritiva e testes não paramétricos. Escolheram-se os testes não paramétricos por duas razões. Primeiro, porque o número de amostras não era suficiente para determinar se a distribuição seria ou não normal. Segundo, porque não havia como saber se a variância entre as populações comparadas seria homogênea (CALLEGARI-JACQUES, 2003).

Para os testes de hipóteses, adotou-se o nível de significância (α) de 5%. A Tabela 6.11 apresenta um resumo dos testes aplicados para as análises dos dados obtidos nos experimentos, nos quais foram avaliadas diferentes técnicas de tratamento de água.

Tabela 6.11 –
Testes para as análises dos dados obtidos durante os experimentos em escala piloto e amostras em que foram empregados.

Testes	Amostras tratadas
<p>Teste <i>t</i> de Wilcoxon Substitui o teste <i>t</i> de Student para amostras. Este teste pressupõe que os dados são dependentes, pareados, mas são independentes entre pares.</p>	Este teste foi utilizado para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de água bruta e de água tratada, para cada técnica de tratamento estudada.
<p>Teste <i>U</i> de Wilcoxon-Mann-Whitney Substituto não paramétrico do teste <i>t</i> para amostras independentes. Pode ser empregado para duas amostras aleatórias, cujas observações são independentes, tanto entre, quanto dentro das amostras.</p>	Foi utilizado para comparar se as concentrações de EE2 nas amostras de água bruta coletadas de diferentes ensaios, para uma determinada técnica de tratamento, eram da mesma população.
<p>Teste de Kruskal-Wallis Este teste é uma generalização do teste Wilcoxon-Mann-Whitney e serve para comparar duas ou mais populações quanto à tendência central dos dados. É uma alternativa não paramétrica para a ANOVA.</p>	Foi utilizado para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de água tratada por diferentes técnicas de tratamento de água.
<p>Teste de Spearman O coeficiente de correlação Spearman indica a correlação entre postos e não entre os valores efetivamente medidos. Pode variar entre -1 (correlação perfeita negativa) e $+1$ (correlação perfeita positiva), ou zero, que indica ausência de correlação.</p>	Foi utilizado para avaliar se haveria correlação entre as concentrações de EE2 encontradas na água tratada e a turbidez remanescente para uma mesma técnica de tratamento de água.

Fonte: Callegari-Jacques (2003), adaptado.

Os programas utilizados para as análises estatísticas e para a apresentação dos resultados foram o STATISTICA 6.1 – *StatSoft, Inc., 2003* e o *Microsoft Office Excel 2007*.

Para os dados de concentrações de EE2 encontradas tanto na água bruta quanto na água tratada que ficaram entre o limite de quantificação ($5,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) e o limite de detecção ($1,67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) do método utilizado para análise, adotou-se o valor médio de $3,33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para as análises estatísticas. Dados menores ou entre esses limites são considerados dados censurados

Segundo Helsel (2005) entre os métodos estatísticos de análise de dados censurados podem-se citar: métodos de substituição simples, nos quais substituem-se os dados censurados por um valor especificado, e métodos de análises mais complexos, que podem ser paramétricos e não paramétricos. Esses métodos normalmente levam em consideração o percentual de dados censurados e o tamanho das amostras. A Tabela 6.12 apresenta alguns desses métodos de acordo com os dados disponíveis.

Tabela 6.12 –
Métodos recomendados para análise de dados censurados de acordo com o percentual de amostras censuradas e com o número de observações.

Percentual censurado	Quantidade de dados disponíveis	
	< 50 observações	> 50 observações
Método		
<50% não detectados	Kaplan-Meier*	Kaplan-Meier
50-80% não detectados	robust MLE ou ROS*	Probabilidade máxima
>80% não detectados	Deve-se relatar apenas o percentual acima do limiar significativo	Pode-se relatar amostras com percentis elevados (90°, 95°)

Fonte: Helsel (2005), adaptado

*Kaplan-Meier –K-M (método não paramétrico) – *robust* – ROS (método robusto).

**Maximum likelihood estimation* – MLE (método de probabilidade de estimativa máxima)

Helsel, 2005 apresenta resultados em que foram utilizados diferentes métodos para análises de dados censurados (Tabela 6.13). Substituir os valores não detectados por um valor que seja a metade do limite de detecção, segundo Atwood *et al.* (1991) e Davis (1995) *apud* Carvalho (2003), é uma técnica mais simples, que facilita o uso de testes de hipóteses mais comuns, uma vez que os resultados, conforme pode ser observado na Tabela 6.13, não são tão diferentes de métodos mais complexos. Também pode ser observado na Tabela 6.13 que, quando foram utilizados métodos mais complexos para análise dos dados censurados, houve pequenas diferenças nos valores encontrados (na média, no desvio padrão e nos percentis).

Tabela 6.13 –
 Comparação entre diferentes métodos recomendados para análise de dados censurados.

Método de substituição	Média	Desvio padrão	Percentil – 25°	Mediana	Percentil – 75°
zero*	0,567	0,895	0,000	0,000	0,700
½ LD*	1,002	0,699	0,500	0,950	1,000
Ld*	1,438	0,761	0,750	1,250	2,000
Cohen's (ln)**	1,034	0,882			
Métodos complexos					
MLE (ln)	0,945	0,656	0,509	0,777	1,185
robust ROS (ln)	0,972	0,718	0,518	0,700	1,103
K-M	0,949	0,807	0,500	0,700	0,900

Fonte: Helsel (2005), adaptado.

* métodos arbitrados e ** método aproximado

Maximum likelihood estimation – MLE (método de probabilidade de estimativa máxima)

robust – ROS (método robusto)

Kaplan-Meier –K-M (método não paramétrico).

Os manuais de procedimentos de agências federais dos Estados Unidos (EPA, 1998 e Corpo de Engenheiros do Exército dos E.U.A. – *Army corps of Engineers*, 1998.) recomendam o método de substituição para análise de dados censurados (HELSEL, 2005).

Por isso, no presente estudo, adotou-se o método de substituição para análise dos dados censurados, utilizando o valor médio de $3,33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ em lugar dos dados que ficaram entre os limites de detecção ($1,67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) e de quantificação ($5,00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) do método utilizado de quantificação de EE2.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente item apresentam-se os resultados obtidos durante os experimentos na seguinte ordem: *i)* preparo da água para os experimentos; *ii)* resultados dos ensaios em escala piloto da primeira etapa – concentrações de EE2 de $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; *iii)* resultados dos ensaios em escala piloto da segunda etapa – concentrações de EE2 de $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; *iv)* percentual de dados censurados e avaliação da água bruta; *v)* Concentrações de EE2 encontradas nas amostras durante os ensaios e percentuais de remoção para as diferentes técnicas analisadas; *vi)* Comparação da eficiência de remoção de EE2 para diferentes técnicas de tratamento de água utilizando testes estatísticos; e *vii)* correlação entre a turbidez e as concentrações de EE2 remanescentes.

7.1 Preparo da água para o experimento

Para estimar a quantidade de suspensão de caulim necessária para produzir 5.000 L de água bruta tipo I ($10 \pm 1 \text{ uT}$) e tipo II ($100 \pm 10 \text{ uT}$), foram realizados experimentos em escala de bancada. Nesses experimentos, ora acrescentava-se um volume variado de suspensão de caulim a um volume fixo de água, ora acrescentava-se um volume fixo de suspensão de caulim a um volume variado de água, medindo-se a turbidez da água ao longo de todo o procedimento. Diante dos valores obtidos (Figuras 7.1 e 7.2), decidiu-se adicionar volumes de aproximadamente 15 L e 220 L de suspensão de caulim a um volume de aproximadamente 5.000 L de água para gerar uma turbidez aproximada de $10 \pm 1 \text{ uT}$ e de $100 \pm 10 \text{ uT}$, respectivamente. Durante o preparo das águas tipo I e tipo II, fazia-se o monitoramento da turbidez enquanto era adicionada a suspensão em caulim, de forma a alcançar a turbidez mais próxima da desejada. Foi observado que para a água tipo I a suspensão adicionada ficou bem próxima à estimada. Já para água tipo II, o valor foi menor de aproximadamente 180 L de suspensão.

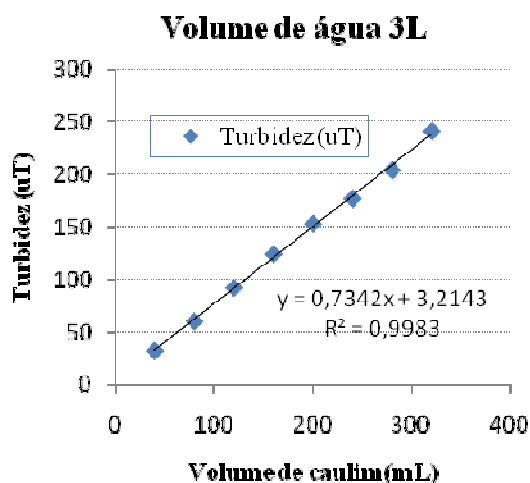


Figura 7.1 – Turbidez (uT) × volume de caulim – volume de água 3,0 L.

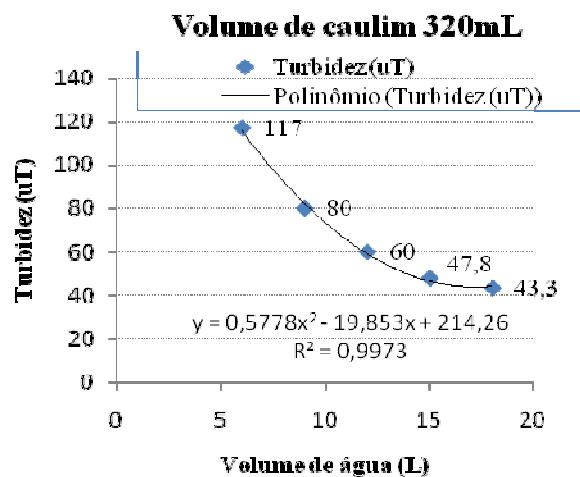


Figura 7.2 – Turbidez (uT) × volume de água – volume de caulim 320,0 mL.

7.2 Resultados dos ensaios da 1ª etapa em escala piloto – concentrações de etinilestradiol de $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$

A Figura 7.3 (a e b) apresenta os percentuais de amostras obtidas na água bruta (AB) e na água tratada (AT), cujas concentrações de EE2 ficaram entre os limites de detecção $1,67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e de quantificação $5,00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ do método utilizado para quantificá-lo. Para a água bruta tipo I, foram testadas as seguintes técnicas de tratamento: tratamento convencional (TC) e tratamento convencional fazendo-se o pós tratamento em filtração em carvão ativado granular (TC + CAG). Já para água bruta tipo II, além das técnicas mencionadas para água tipo I, também foi avaliado o TC com adição $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de polímero. A concentração de sulfato de alumínio utilizada em todos os ensaios foi de $22,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; a alcalinidade foi de $35,0 \pm 5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3 ; e o pH da água bruta variou de $7,5 \pm 0,7$.

Decidiu-se avaliar o uso do polímero com o sulfato de alumínio por causa dos valores elevados de turbidez remanescente ($> 5,0 \text{ uT}$) encontrados na água tratada nos ensaios em que foi empregado o tratamento convencional e água bruta tipo II. Para definir a dose ideal de polímero, foram realizados estudos em escala de bancada.

A Tabela 7.1 apresenta os melhores resultados obtidos de cor aparente e de turbidez obtidos durante os ensaios em bancada em que se testou o uso de polímero como auxiliar de coagulação.

Tabela 7.1 –
Melhores resultados de turbidez e de cor aparente dos
ensaios de bancada para definir a dose de polímero

Coagulante sulfato de alumínio: 22,5 mg · L ⁻¹ Polímero: 1,0 mg · L ⁻¹		Alcalinidade: 35,0 ± 5,0 mg · L ⁻¹ de CaCO ₃	
Turbidez (uT) água bruta tipo II	Turbidez água decantada (uT)	Cor aparente (uH)	pH da água decantada
100 ± 10 uT	2,2	5,7	6,64
100 ± 10 uT	3,59	5,3	6,73

Diante dos valores obtidos na Tabela 7.1, foram realizados testes em escala piloto, empregando o tratamento convencional utilizando 22,5 mg · L⁻¹ de sulfato de alumínio e de 1,0 mg · L⁻¹ de polímero, para avaliar a remoção de EE2.

A carreira de filtração para todos os ensaios na instalação piloto foi encerrada após um tempo de funcionamento que variou de 18 a 24 horas, devido à dificuldade de monitoramento e de coleta de amostras após esse período. Vale ressaltar que a qualidade da água tratada e a perda de carga em nenhum momento foram motivos para o término das carreiras de filtração, exceto nos ensaios em que se testou o TC com adição de polímero. Apesar de os valores de turbidez na maioria das amostras, conforme pode ser observado Tabela 7.2, terem sido menores do que 1,0 uT, ou seja, valores inferiores aos encontrados nos ensaios em que não foi adicionado o polímero, a duração da carreira de filtração foi em média de 8,0 horas. Nesse caso, os ensaios foram encerrados devido à perda de carga no filtro. Diante disso, decidiu-se não avaliar o uso do polímero nos ensaios da segunda etapa.

Observa-se na Figura 7.3 (a) que para os ensaios com AB tipo I, em todas as amostras, quando se avaliou o TC, tanto de água tratada quanto de água bruta, as concentrações de EE2 ficaram entre os limites de detecção (1,67 ng · L⁻¹) e de quantificação (5,0 ng · L⁻¹) do método utilizado para quantificar o EE2. Já quando se utilizou o TC + CAG, o percentual foi de 90% das amostras.

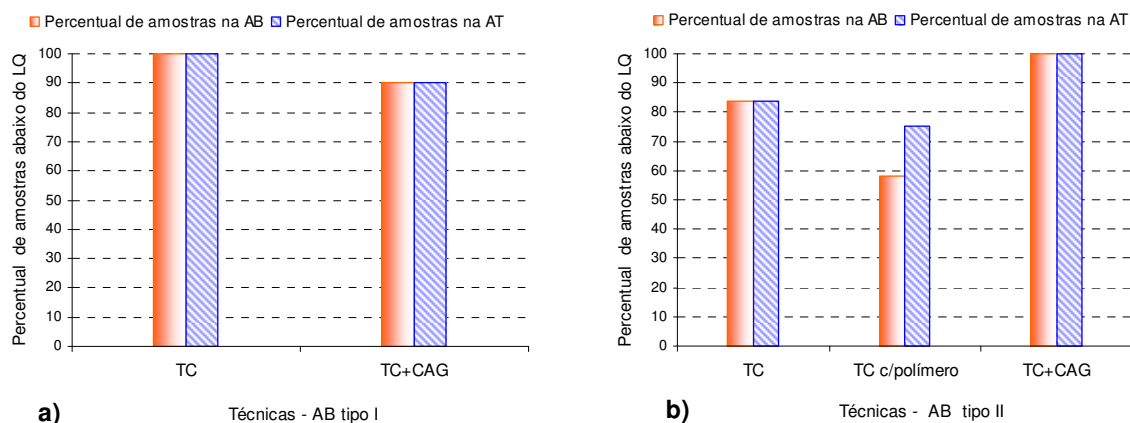


Figura 7.3 – Percentual de amostras cujas concentrações de EE2 ficaram entre o limite de detecção e o limite de quantificação na água bruta (AB) e na água tratada (AT).

Para o experimento com AB tipo II, vê-se, na Figura 7.3 (b), que o percentual de amostras que tiveram concentrações de EE2 menores do que o limite de quantificação foi de 84% quando se utilizou o TC e de 100% quando se utilizou o TC + CAG, tanto na água bruta quanto na água tratada. Quando se utilizou o TC com adição de polímero, o percentual de amostras abaixo do limite de quantificação encontrado na água bruta foi de 58,3% e, na água tratada, de 75%.

A Tabela 7.2 apresenta os valores de turbidez e as concentrações de EE2 encontradas durante os ensaios em que se utilizou o polímero como auxiliar de coagulação, tanto na água bruta quanto na água após o tratamento. Percebe-se que em várias amostras de água bruta não foi possível quantificar as concentrações de EE2. Nas amostras em que foi possível quantificá-las, os valores encontrados variaram de 23 a 41% do valor teórico ($30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), sendo que para algumas amostras as concentrações de EE2 na água bruta foram inferiores aos valores encontrados na água tratada.

Conforme pode ser observado na Figura 7.3, na maior parte das amostras dos ensaios da primeira etapa as concentrações de EE2 ficaram abaixo do limite de quantificação.

Essa quantidade elevada de amostras com concentrações de EE2 na água bruta inferiores ao limite de quantificação nos ensaios da primeira etapa, talvez estivesse relacionada com o cloro residual encontrado na água bruta, que variou de 0,7 a 0,3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Isso porque o cloro da água que seria utilizada para preparar a água bruta não estava sendo totalmente removido pelo filtro de carvão Quimis. Assim, essas concentrações de cloro poderiam ter ocasionado a oxidação do EE2 durante o tempo do tratamento da água. Outra possibilidade, é que parte da

concentração do EE2 poderia ter ficado adsorvida no caulim presente na água bruta do estudo, embora ele tenha apresentado baixa capacidade de sorção com área de superfície de 5,297 m²/g, conforme apresentado no anexo E, em teste realizado.

Tabela 7.2 –
Concentrações de EE2 e valores turbidez obtidos durante os ensaios em escala piloto – Tratamento Convencional – Água de estudo tipo II.

Doses de sulfato de alumínio 22,5 mgL ⁻¹ e de polímero 1,0 mg L ⁻¹ – 30 ng · L ⁻¹ de EE2							
Ensaio	Dados da água bruta			Ensaio	Dados da água tratada		
	Amostra de água bruta (AB)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)		Amostra de água filtrada (AF)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)
01	040AB	84,5	<LQ	01	040AF	0,657	5,15
	041AB	98,2	<LQ		041 AF	4,2	14,56
	042AB	89,7	12,39		042 AF	0,286	<LQ
02	043AB	81,6	6,9	02	043 AF	0,28	8,34
	044AB	89,5	7,13		044 AF	0,619	4,397
	045AB	87,4	8,14		045 AF	0,926	4,1
03	046AB	98,01	<LQ	03	046 AF	1,71	<LQ
	047AB	92,6	<LQ		047 AF	1,66	<LQ
	049AB	95,7	<LQ		049 AF	0,527	<LQ
04	050AB	99	<LQ	04	050 AF	0,486	<LQ
	051AB	68	<LQ		051 AF	0,641	<LQ

Por causa disso, decidiu-se adicionar o tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) à água bruta, na tentativa de se evitar a oxidação do EE2 pelo cloro residual e avaliar em escala de bancada se o EE2 poderia ter ficado retido no caulim presente na água bruta. Optou-se, também, por utilizar nova concentração teórica de EE2, de aproximadamente 100 ng · L⁻¹, nos ensaios em escala piloto de segunda etapa, embora esse valor estivesse acima dos valores que vinham sendo relatados em corpos d'água no mundo inteiro, no intento de quantificar concentrações de EE2 nas amostras de água bruta. Procurou-se, ainda, fazer alterações nos procedimentos de preparo das amostras para análise do microcontaminante, com o objetivo de minimizar perdas de EE2.

7.3 Resultados dos ensaios em escala piloto na 2ª etapa – concentrações de etinilestradiol de 100 ng · L⁻¹

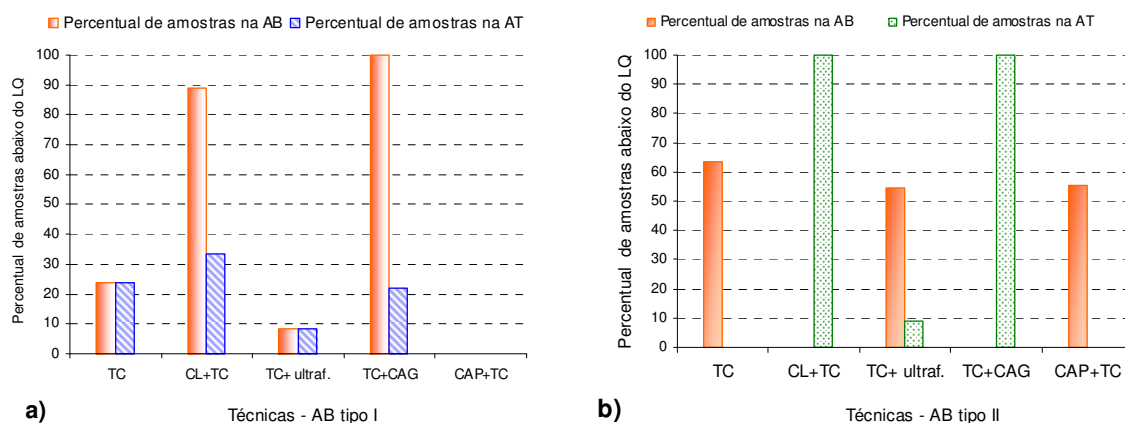
Apresentam-se nesse item os resultados dos ensaios da segunda etapa, nos quais foram avaliadas as seguintes técnicas de tratamento: *i*) tratamento convencional; *ii*) tratamento convencional com pré-oxidação; *iii*) tratamento convencional com filtração em CAG; *iv*) tratamento convencional mais ultrafiltração; e *v*) tratamento convencional com adição de CAP. Vale ressaltar que o tratamento convencional com adição de polímero foi estudado somente nos ensaios da primeira etapa, devido à perda de carga elevada e consequente carreira de filtração curta, conforme já mencionado nos resultados dos ensaios de primeira etapa. A dose de coagulante, a alcalinidade, o pH e o critério de encerramento dos ensaios foram os mesmos adotados nos ensaios da primeira etapa.

7.3.1 Percentual de dados censurados e avaliação da água bruta

A Figura 7.4 (a e b) apresenta os percentuais de amostras de água bruta e da água tratada cujas concentrações de EE2 ficaram entre os limites de detecção e de quantificação, tanto para os experimentos com água bruta tipo I quanto para o tipo II, para todas as técnicas de tratamento avaliadas: *i*) tratamento convencional (TC); *ii*) pré-oxidação + tratamento convencional (CL + TC); *iii*) tratamento convencional + ultrafiltração (TC + Ultraf.); *iv*) tratamento convencional + carvão ativado granular (TC + CAG); e *v*) carvão ativado pulverizado + tratamento convencional (CAP + TC).

Observa-se na Figura 7.4 a que para o experimento com água bruta tipo I, quando se utilizaram as técnicas CL + TC e TC + CAG, os percentuais de amostras na água bruta que ficaram abaixo do limite de quantificação foram de 88,9% e 100%, respectivamente. Já para água bruta tipo II, Figura 7.4 b, o maior percentual encontrado na água bruta abaixo do limite de quantificação foi de 63,6%, valor obtido quando se utilizou o tratamento convencional. A concentração de EE2 esperada na água bruta era próxima a 100 ng · L⁻¹ (valor teórico). Contudo, semelhante ao que aconteceu nos ensaios da primeira etapa, várias amostras apresentaram valores menores do que o valor teórico, embora algumas modificações tivessem sido implementadas nos procedimentos dos ensaios da segunda etapa, na tentativa de eliminar essa distorção.

Nos ensaios em bancada para avaliar a sorção do EE2 no caulim presente na água bruta, foi observado que para turbidez de 100 uT, o valor médio de EE2 que ficou adsorvido foi de aproximadamente 10% do valor adicionado, valor esse bem inferior ao decréscimo ocorrido nas concentração teórica na água bruta durante os experimentos realizados na instalação piloto. Já para água com turbidez de 10 uT a sorção do EE2 no caulim ficou próxima a 3% do valor teórico.



Talvez o mencionado decréscimo na concentração teórica nos experimentos em escala piloto se deva ao fato de, também durante os ensaios da segunda etapa, quando se adicionou o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à água bruta, as concentrações de cloro remanescente, embora tenham ficado menores do que o limite inferior de quantificação do comparador colorimétrico, que é de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainda assim, concentrações abaixo desse limite durante a realização dos experimentos talvez possam ter ocasionado alguma degradação de EE2, diminuindo sua concentração.

Alum *et al.* (2004) *apud* Pereira *et al.* (2011) relataram remoção de EE2 próxima a 100% utilizando dose de cloro de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de contato de 1,0 hora, concentração inicial (C_0) de 283 ng L^{-1} e de 100% quando se utilizou uma dose de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de dióxido de cloro, tempo de contato de 5 min e C_0 de EE2 de $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Outra hipótese seria que a concentração de cloro remanescente, ao invés de ter oxidado, poderia ter alterado a molécula de EE2. Uma dose pequena de cloro ($\text{mg.h} \cdot \text{L}^{-1}$) já é suficiente para modificar, ainda que ligeiramente, a molécula de EE2. Qualquer modificação

muda a relação m/z, o que impede a identificação do subproduto clorado como EE2 no espectrômetro de massas.

E, ainda, uma outra suposição seria a de que a solução de EE2 não teria sido suficientemente misturada à água bruta, ou seja, a solução de água bruta não estaria homogênea, o que teria ocasionado variação nos valores das concentrações de EE2 na água bruta e ainda um aumento da solubilidade ao longo do tratamento, ocasionando um aumento da concentração de EE2.

Em estudos para avaliar a remoção de EE2, Bianchetti (2008) e Mierzwa, Aquino e Veras (2009) também relataram concentrações na água bruta inferiores às esperadas, conforme apresentado na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 –
Percentuais das concentrações de EE2 encontrados na AB em relação a 100% do valor teórico em diferentes estudos.

Autores	Percentuais encontrados na AB em relação a 100% do valor teórico.
Mierzwa e Aquino (2009)	3,33%; 20,6% e 120%
Bianchetti (2008)	69,3 e 69%
No presente trabalho – AB tipo I	3,33% mínimo; 41,9% médio; 75,72% máximo
No presente trabalho – AB tipo II	17,21% mínimo; 48,63% médio; 76,96% máximo

Pelo fato de terem ocorrido variações das concentrações de EE2 também na água bruta para os experimentos de segunda etapa, decidiu-se avaliar se os ensaios foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, verificar se as amostras poderiam ser consideradas da mesma população por meio do teste de Kruskal-Wallis. Considerou-se que a hipótese nula (H_0) é de que não existe diferença entre as medianas para o nível de significância de 5%, isto é, se o valor da probabilidade calculada (p) for menor que 0,05 (p_0) rejeita-se H_0 ; caso contrário, não se rejeita H_0 .

Observa-se na Tabela 7.4 que para quase todas as técnicas avaliadas não houve diferença significativa nas concentrações de EE2 da água bruta durante os ensaios realizados, exceto quando se utilizou o CL + TC para o experimento com AB tipo I e TC + ultrafiltração e CL + TC para os experimentos com AB tipo II.

Para as técnicas que apresentaram diferenças significativas nas concentrações de EE2 na AB, conforme apresentado na Tabela 7.4, foram realizados testes complementares de comparações múltiplas dos postos médios. Estes testes foram realizados para um maior refinamento dos dados, a fim de se avaliar em quais ensaios ocorreram as diferenças significativas.

Tabela 7.4 –
Resultados dos testes de hipótese para águas brutas tipo I e tipo II nos quais foram verificadas se amostras obtidas durante os ensaios eram da mesma população.

Água bruta tipo I	Teste Kruskal-Wallis	$p_0=0,05$	Hipótese H_0
	Anova e mediana		
	valor de (p) encontrada		
Tratamento convencional (TC) ensaios (42,44,46,50)	0,0833	$p > p_0$	aceita H_0
CL + TC ensaios (24,26,27)	0,0429	$p < p_0$	não se aceita H_0
TC + ultrafiltração ensaios (42,44,46,50)	0,0833	$p > p_0$	aceito H_0
TC + CAG ensaios (29,30,31)	0,1653	$p > p_0$	aceito H_0
TC + CAP ensaios (35,37,38,39)	0,833	$p > p_0$	aceito H_0
Água bruta tipo II			
Tratamento convencional (TC) ensaios (47,48,49,51)	0,3073	$p > p_0$	aceito H_0
CL + TC ensaios (20,22,25,28)	0,04	$p < p_0$	não se aceita H_0
TC + ultrafiltração ensaios (47,48,49,51)	0,04	$p < p_0$	não se aceita H_0
TC + CAG ensaios (32,33,36,40)	0,2615	$p > p_0$	aceito H_0
TC + CAP ensaios (41,43,45)	0,6376	$p > p_0$	aceito H_0

Observa-se na Tabela 7.5 que para a técnica CL + TC do experimento com água bruta tipo I, para os ensaios 26 e 27, o valor de p encontrado foi 0,021871 no teste de comparações múltiplas dos postos médios. Isso demonstra que houve diferença significativa entre esses dois ensaios. Contudo, decidiu-se não descartar as amostras que pertenciam a esses ensaios devido à quantidade pequena de experimentos realizados.

Tabela 7.5 –

Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa –CL + TC – AB 10 ± 1 uT.

Comparações múltiplas – valores de p (2-tailed); TC + CL-EE2($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)AB (Dados10ngL EE2.sta)			
Independent (grouping) variable: Ensaios TC + CL-AB			
Kruskal-Wallis test: H (2, N = 9) = 7,448276 p = 0,0241			
Dependent TC + CL	24	26	27
24		0,539137	0,539137
26	0,539137		0,021871
27	0,539137	0,021871	

Para os experimentos com AB tipo II, conforme Tabelas 7.6 e 7.7, os testes de comparações múltiplas de postos médios, tanto para o experimento em que se avaliou o CL + TC quanto para o TC + ultrafiltração, não apresentarem diferenças significativas entre os ensaios. Neste caso não haveria necessidade de se descartar as amostras, pois pode-se considerar que os ensaios foram realizados sob as mesmas condições.

Tabela 7.6 –

Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa – CL + TC – AB tipo II.

Comparações múltiplas – valores de p (2-tailed); TC + CL-AB($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (Dados100uT-100ng.sta)				
Independent (grouping) variable: TC + CL Kruskal-Wallis test: H (3, N= 11) =6,738739 p = 0,0807				
Dependent TC + CL	20	22	25	28
20		1,000000	0,415679	0,253524
22	1,000000		1,000000	1,000000
25	0,415679	1,000000		1,000000
28	0,253524	1,000000	1,000000	

Tabela 7.7 –

Teste complementar de comparações múltiplas dos postos médios para a técnica que apresentou diferença significativa – TC + ultrafiltração – AB tipo II

Comparações múltiplas – valores de p (2-tailed); TC + Mem.-AB (Dados100uT-100ng.sta)				
Independent (grouping) variable: TC + Memb. Kruskal-Wallis test: H (3, N= 11) =8,803030 p = 0,0320				
Dependent TC + ultrafiltração	47	48	49	51
47		1,000000	0,823197	0,079458
49	1,000000		1,000000	0,082938
49	0,823197	1,000000		1,000000
51	0,079458	0,082938	1,000000	

7.3.2 Concentrações de etinilestradiol encontradas nas amostras durante os ensaios e percentuais de remoção para as diferentes técnicas de tratamento

As Figuras 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 e 7.9 apresentam, para as diferentes técnicas de tratamento de água, as concentrações de EE2 encontradas na água bruta, na água tratada e o percentual de remoção para cada amostra obtido durante os experimentos. Os ensaios e suas respectivas amostras em todos gráficos estão indicados abaixo dos eixo das abscissas. Vale lembrar que a primeira amostra de cada ensaio era coletada sempre após o tempo de oito horas de funcionamento da ETA piloto, exceto para os ensaios realizados no aparato de membrana de ultrafiltração, cujas amostras eram coletadas após duas horas de funcionamento da membrana.

Para o cálculo do percentual de remoção de cada amostra utilizou-se a Equação 7.1.

$$\% R = \left[\frac{(C_{AB} - C_{AT})}{C_{AB}} \times 100 \right] \quad (7.1)$$

Onde:

% R = percentual de remoção de etinilestradiol

C_{AB} = concentração de etinilestradiol na água bruta

C_{AT} = concentração de etinilestradiol na água tratada

Observa-se nas Figuras 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 e 7.9 que para todas as técnicas de tratamento de água avaliadas, tanto para água bruta tipo I quanto para AB tipo II, em algumas amostras as concentrações de EE2 encontradas na água tratada eram superiores às concentrações da água bruta. Para as análises dos dados desconsideraram-se as amostras cujos percentuais de remoção foram negativos.

Bianchetti (2008), em estudos de bancada com água bruta com características semelhantes à do presente trabalho, também relatou concentrações de EE2 na água tratada superiores às encontradas na água bruta.

Observa-se na Figura 7.5 que o maior valor de remoção obtido, quando se utilizou o TC com uma dose de sulfato de alumínio de $22,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, foi de aproximadamente 72% para a amostra 10 do ensaio 50, para água bruta tipo I e em 60% das amostras, considerando apenas as que tiveram remoção maior que zero, os percentuais de remoção de EE2 foram inferiores a

18%. Westerhoff *et al.* (2005) relataram valores de remoção de EE2 inferiores a 20% para água tratada pela técnica de tratamento por ciclo convencional.

Para água tipo II, duas amostras apresentaram remoção acima de 80%, uma de aproximadamente 46% e uma abaixo de 20%. Para o restante das amostras não foi possível avaliar a remoção, pois os valores das concentrações de EE2 encontrados na água bruta foram inferiores aos da água tratada.

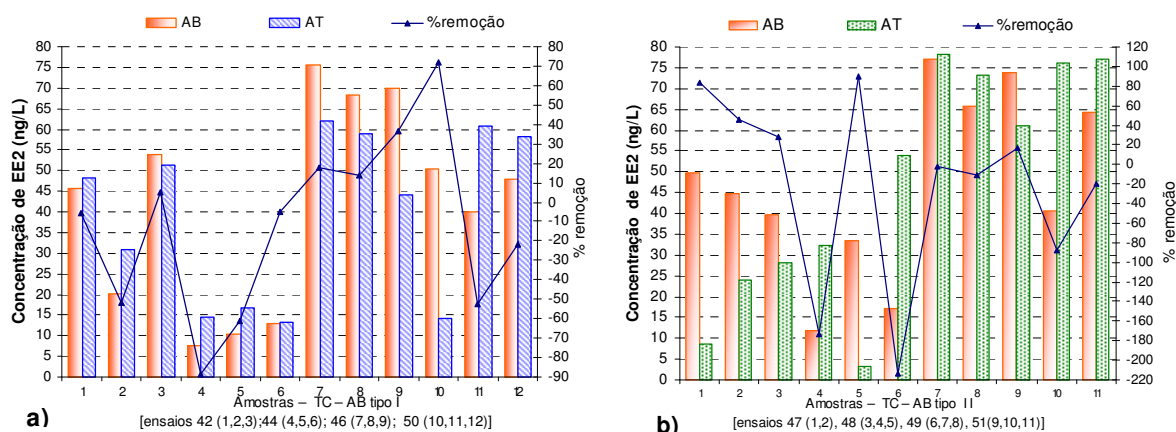


Figura 7.5 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional.

Em estudos em escala piloto realizados pela AWWARF (2007) para avaliar a remoção de EE2 por meio do tratamento convencional, foi observado que, para algumas amostras, não houve remoção de EE2. Dentre as outras amostras analisadas, a remoção máxima alcançada foi de 24%, conforme pode ser observado na Tabela 5.19. Segundo os autores, para compostos com coeficiente de partição entre $0 < \log K_{ow} < 5$, esperava-se um percentual de remoção em torno de 10%. Como, no presente trabalho, foi estudado o EE2 que possui coeficiente de partição nessa faixa, as remoções alcançadas foram superiores à expectativa.

Observa-se ainda na Figura 7.5 que, para experimentos com água tipo I, todas as concentrações de EE2 encontradas na água tratada foram superiores a $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para os experimentos com água tipo II, a menor concentração obtida na água tratada foi de $5,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Essa maior redução das concentrações de EE2 para algumas amostras pode estar relacionada à presença de material particulado na água. Segundo a AWWARF (2007), quando se utiliza o TC, a remoção do microcontaminante pode ocorrer porque parte dele fica retida no material particulado, e parte fica retida/adsorvida nos metais hidróxidos ou precipitados de

carbonato formados durante a coagulação. Quando o material particulado é removido, o EE2 pode também ser removido. Contudo, há registros na literatura de que concentrações remanescentes de EE2 na ordem de grandeza em que foram encontradas na água tratada por TC no presente trabalho vêm ocasionado danos a diferentes espécies aquáticas, conforme foi apresentado na Tabela 5.5. E, como ainda não se sabe qual a concentração pode ocasionar algum dano ao homem, é importante que se alcance durante o tratamento de água a maior redução possível.

Quando se avaliou o tratamento convencional (Figura 7.6), fazendo-se a pré-oxidação com hipoclorito de sódio, com dose de $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro e tempo de contato de aproximadamente 4 horas, foi observado que para as amostras de água tratada as concentrações de EE2 ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, ou seja, $5,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, exceto para a amostra 1 do ensaio 24 do experimento com água tipo I, que foi de aproximadamente $8,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Não houve remoção de EE2 para as amostras 4, 5 e 6 (ensaio 26) do experimento com AB tipo I e para as amostras 4 (ensaio 22), 7 e 8 (ensaio 25) e 9, 10 e 11 (ensaio 28) do experimento com AB tipo II, conforme se pode ver na Figura 7.6 a e b, porque as concentrações encontradas na água bruta e na água tratada, para essas amostras, ficaram entre o limite de detecção e o de quantificação do método utilizado, sendo adotado o valor médio de $3,33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para ambas as águas.

Observa-se ainda na Figura 7.6 que a remoção máxima alcançada foi de aproximadamente 86% e 90% para os experimentos com AB tipo I e tipo II, respectivamente. Esses valores são inferiores aos que vêm sendo relatados na literatura com doses de cloro semelhantes às utilizadas neste estudo, conforme pode ser observado nos estudos de bancada apresentados nas Tabelas 5.20 e 5.22, nos quais foram alcançadas remoções próximas a 100%.

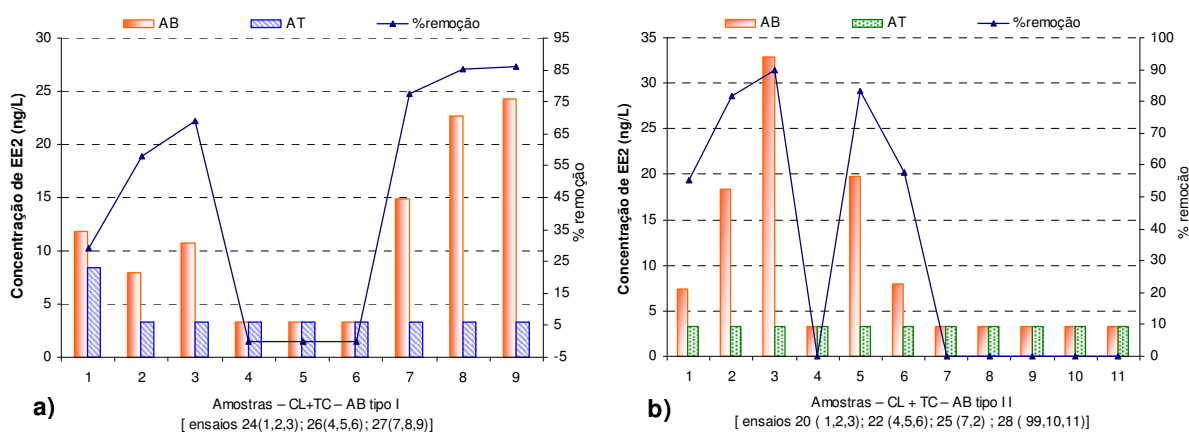


Figura 7.6 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – pré-oxidação com hipoclorito de sódio + tratamento convencional.

Na Figura 7.7 observa-se que quando se utilizou o tratamento convencional e em seguida se empregou a ultrafiltração como pós-tratamento do efluente da ETA piloto, todas as concentrações de EE2 na água tratada, para os experimentos com AB tipo I, ficaram acima de $15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, exceto para a amostra 1 (ensaio 42), cujo valor obtido foi menor do que o limite de detecção. Já as concentrações de EE2 encontradas na água tratada, para os experimentos com AB tipo II, ficaram acima de $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. No entanto, para a amostra 5 (ensaio 48) o valor obtido também ficou abaixo do limite de quantificação do método utilizado.

Observa-se ainda que tanto para as amostras da água tipo I quanto para as amostras da água tipo II as concentrações de EE2 encontradas na água tratada foram superiores aos valores encontrados na água bruta em mais de 50% das amostras. Os percentuais de remoção da amostra 7 do ensaio 46 e a amostra 4 do ensaio 48 para águas tipo I e II, respectivamente, foram muitos destoantes das outras amostras. Neste caso, talvez tenha ocorrido um algum erro no procedimento do preparo da amostra para a análise ou da quantificação do EE2.

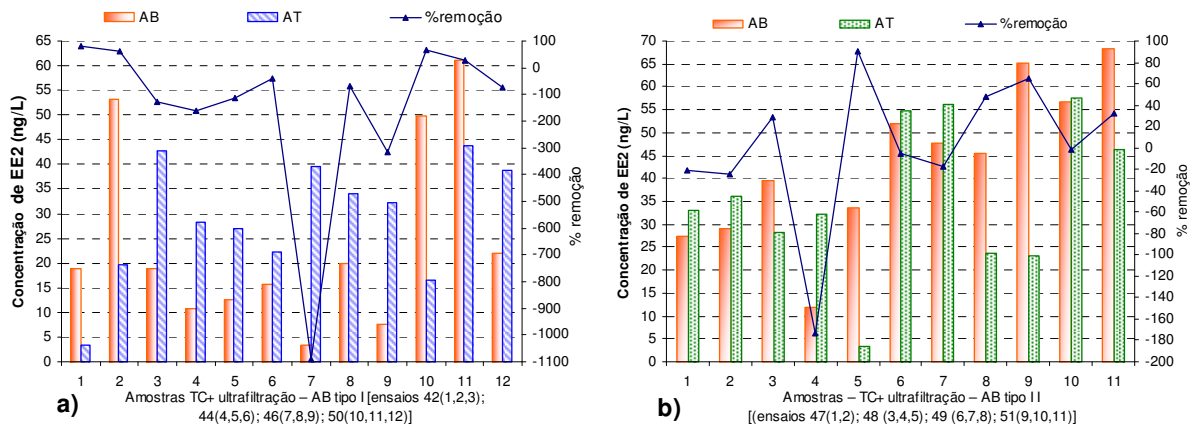


Figura 7.7 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional + membrana de ultrafiltração.

O uso da ultrafiltração tem proporcionado remoções de EE2 próximas a 20%. Essa baixa remoção pode estar relacionada com o peso molecular do composto (EE2), que seria menor que o tamanho nominal dos poros da membrana de ultrafiltração (AWWARF, 2007; MIERZWA, AQUINO e VERAS, 2009). Contudo, para águas que contêm MON, há relatos de remoção de EE2 por meio da ultrafiltração que chegam a 80%. Segundo a AWWARF (2007), isso se deve à interação do composto alvo com a matéria orgânica natural presente na água. Mierzwa, Aquino e Veras (2009), em seus estudos com a água da represa de Guarapiranga que continha MON, também alcançaram, para uma amostra, remoção acima de 90%.

Vê-se na Figura 7.8 que quando se avaliou o tratamento convencional tendo como pós-tratamento do efluente da ETA piloto a filtração em carvão ativado granular, para todos os experimentos os valores das concentrações de EE2 na água tratada foram inferiores ao limite de quantificação do método utilizado. Observa-se que para as amostras 2 e 3 (ensaio 29) para o experimento com água tipo I e 1, 2 e 3 (ensaio 32) para o experimento com água tipo II, as concentrações na água bruta e tratada foram as mesmas; conseqüentemente, essas amostras não apresentaram remoção de EE2.

Embora os valores de pH quando se utilizou o TC + CAG tenham variado de 5,8 a 7,6, conforme pode ser observado no Apêndice B, essa variação não pareceu interferir na remoção de EE2, sendo que as concentrações remanescentes para todas as amostras ficaram abaixo do limite de quantificação.

Observa-se ainda na Figura 7.8 que as amostras 4, 6, 8, 9 dos experimentos com AB tipo I e 4, 5, 6, 7, 9, 10 e 11 dos experimentos com água tipo II tiveram remoção de EE2 acima de 90%.

Embora no Brasil seja pouco comum o uso do carvão ativado granular para tratar a água para abastecimento público, ele tem se mostrado uma alternativa eficiente para remoção de EE2.

De acordo com a USEPA (2001), o carvão ativado granular (CAG) tem sido eficiente para remover substâncias orgânicas sintéticas. Contudo, podem interferir nesta eficiência fatores como: *i*) o tempo de contato; *ii*) o competição da matéria orgânica natural, a qual concorre por sítios de ligação, podendo bloquear poros dentro da estrutura de carvão ativado; *iii*) a solubilidade dos contaminantes; e *iv*) o tipo de carvão utilizado (TERNES *et al.*, 2002).

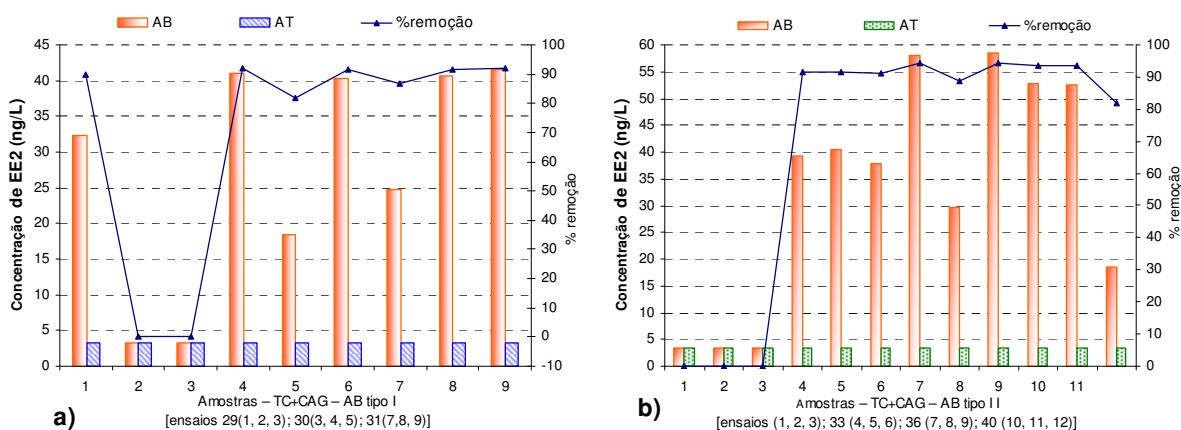


Figura 7.8 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – tratamento convencional + CAG.

Observa-se na Figura 7.9 que quando se avaliou o TC + CAP com uma dose de $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CAP e tempo de contato de aproximadamente 4 horas, para o experimento com AB tipo I, 50% das amostras na água tratada tiveram concentrações de EE2 superiores aos valores encontrados na água bruta (amostras 2 e 3 do ensaio 35, 6 do ensaio 37, 7 e 8 do ensaio 38 e 11 do ensaio 39). Para os experimentos com AB tipo II, o percentual de amostras de água tratada cujas concentrações de EE2 foram inferiores aos valores da água bruta foi de 55,56% (amostra 2 do ensaio 41, 5 e 6 do ensaio 43 e 7 e 9 ensaio 45). A remoção máxima e mínima para AB tipo I foram de 89% e 3% respectivamente e para AB tipo II foram de 80% e 17%. No estudo em escala piloto realizado pela AWWARF (2007), foram alcançadas remoções que variaram de 71% a 43% com concentração de CAP de $5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de contato de 5 horas. Quando foi utilizada a concentração de $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a remoção foi de 100%, conforme pode ser observado na Tabela 5.26.

No presente estudo, um dos motivos dessa ineficiência na remoção de EE2 talvez esteja relacionada à dificuldade de se manter a suspensão de CAP homogênea durante os experimentos. Houve momentos em que a mangueira da bomba dosadora colmatou, o que impediu a passagem da solução de CAP. Nesse caso, os resultados devem ser olhados com ressalva.

Veras (2006), utilizando o mesmo carvão, alcançou remoções próximas a 100% com doses de 15 e 20 mg · L⁻¹ e pH 5,5, embora o carvão de osso não tenha se ajustado aos modelos de adsorção de Freundlich e de Langmuir.

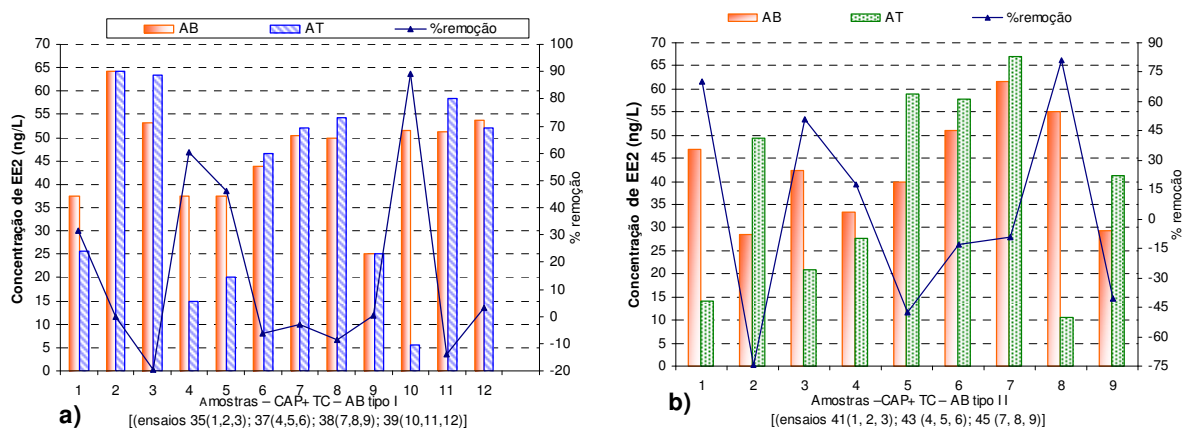


Figura 7.9 – Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção. Técnica – CAP + tratamento convencional.

7.3.3 Comparação da eficiência de remoção de EE2 para diferentes técnicas de tratamento de água utilizando testes estatísticos

Os gráficos box-plot (Figuras 7.10, 7.11 e 7.12) permitem uma melhor visualização dos resultados obtidos das análises estatísticas feitas para avaliar se houve diferença significativa entre as concentrações de EE2 encontradas na água bruta e na água tratada, para as seguintes técnicas de tratamento: TC, TC + ultrafiltração e TC + CAP, tanto para os experimentos para AB tipo I quanto para AB tipo II

Observa-se que, para essas técnicas, não houve diferença significativa entre as medianas das concentrações de EE2 encontradas na água bruta e na tratada. Esse comportamento pode ser confirmado pelos valores de p seguintes:

- $p = 0,836139$ e $p = 0,929$ para AB tipo I e II, respectivamente para o tratamento convencional (Figura 7.10 a e b);
- $p = 0,530285$ e $p = 0,3280669$ para AB tipo I e II, respectivamente para a técnica TC + ultrafiltração (Figura 7.11 a e b); e
- $p = 0,530285$ e $p = 0,678403$ para AB tipo I e II, respectivamente para o tratamento convencional + CAP (Figura 7.12 a e b).

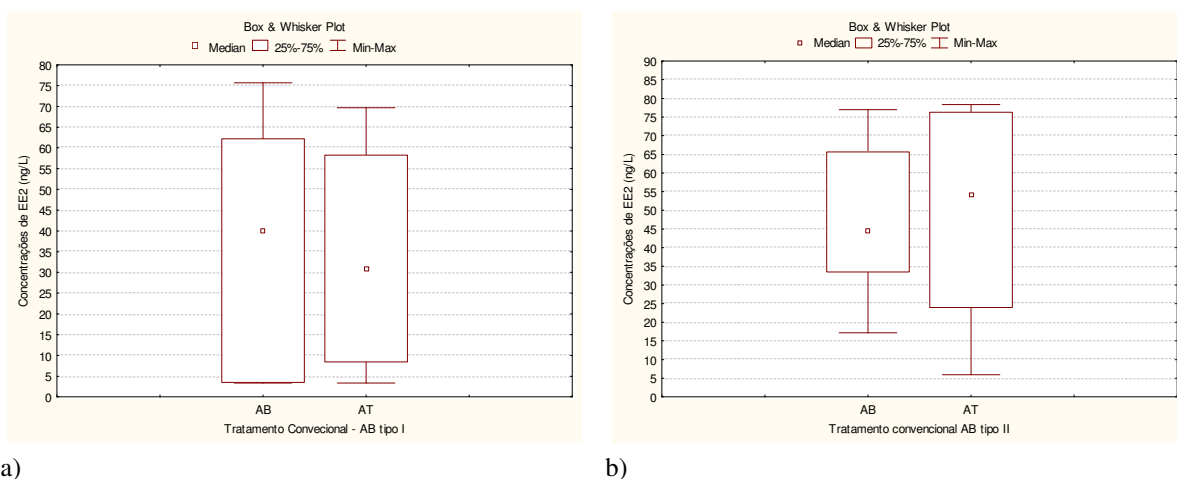


Figura 7.10 – Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – tratamento convencional.

Observa-se que a faixa entre os quartis 25% e 75% foi mais ampla para água tratada do que para água bruta do experimento em que se testou o TC com AB tipo II (Figura 7.10 b). No entanto, após o tratamento de água, espera-se que as concentrações remanescentes formem uma faixa o mais estreita possível. Vê-se ainda que o valor da mediana (percentil 50%) para água bruta foi menor que para água tratada, o que pode indicar ineficiência do tratamento utilizado. Conforme apresentado na Figura 7.5 a e b, a aparente eficiência de remoção média apresentada para algumas amostras, chegando a 80%, não se confirmou pelo teste estatístico utilizado (Figura 7.10 a e b).

Embora o uso da ultrafiltração para o experimento com AB tipo II tenha proporcionado remoções para algumas amostras próximas à 80% (Figura 7.7 a e b), seu uso não possibilitou reduções significativas nas concentrações de EE2 durante o tratamento da água. Observa-se, na Figura 7.11 a, que mais de 75% das concentrações de EE2 encontradas nas amostras de

AT, tiveram valores superiores aos da mediana (aproximadamente $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) das amostras de AB, para o experimento com AB tipo I.

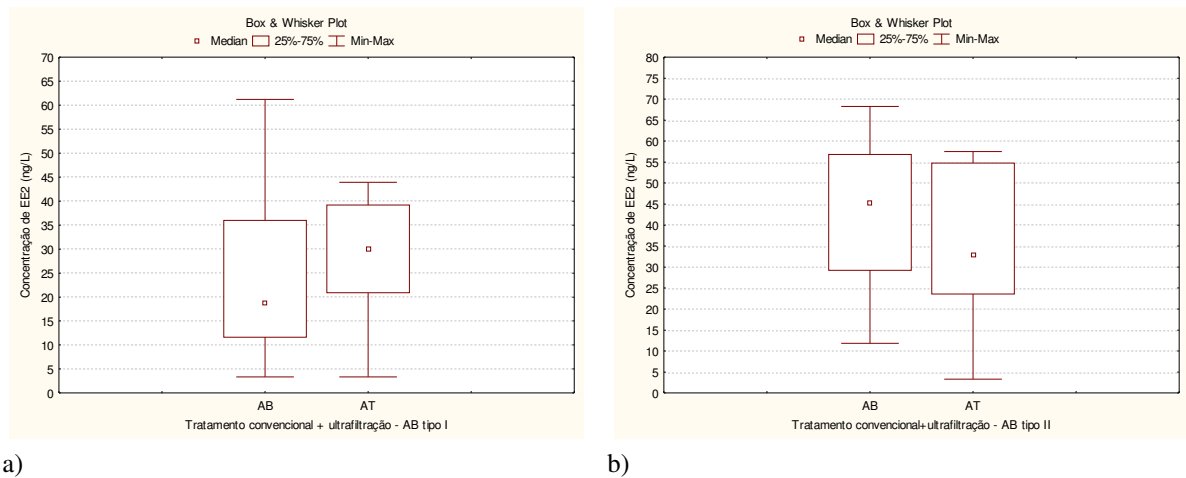


Figura 7.11 – Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – tratamento convencional + ultrafiltração.

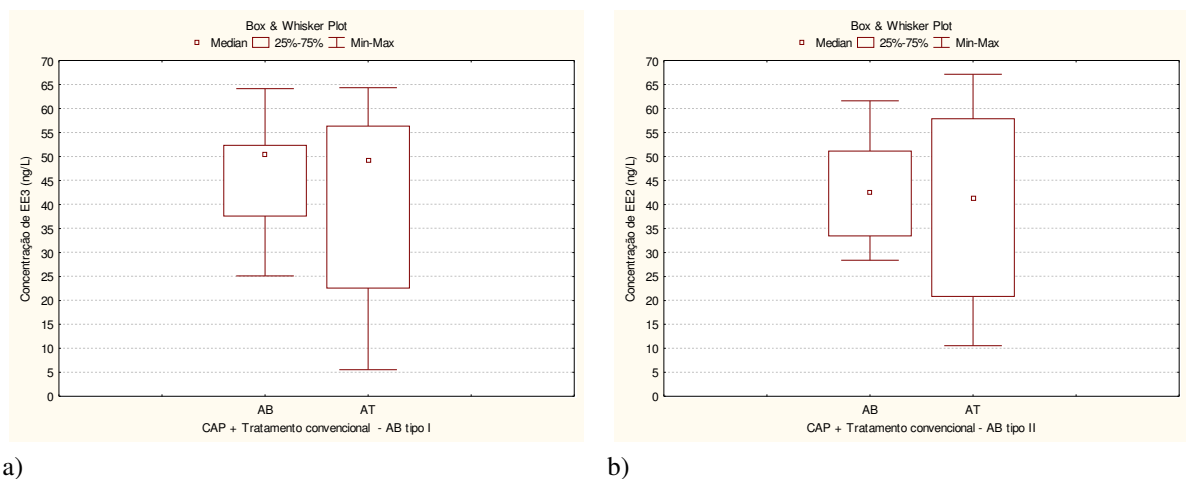


Figura 7.12 – Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – CAP + tratamento convencional.

Observa-se, na Figura 7.12 a e b, quando se utilizou o TC + CAP, que a faixa entre os quartis 25% e 75% também foi mais ampla para a água tratada. Isso demonstra que houve menor variação das concentrações de EE2 na água bruta. Contudo, as concentrações remanescentes foram muito elevadas, sendo que 50% dos valores ficaram aproximadamente entre 23 e 56 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para os dois experimentos. Embora haja relato de estudo em que o uso do CAP tenha alcançado remoção de EE2 próxima a 90%, no presente estudo isso não ocorreu.

Conforme já comentado, ocorreram problemas operacionais. Por isso, o uso do CAP para remover o EE2 não deve ser descartado.

Quando se avaliou o TC fazendo-se a pré-oxidação (Figura 7.13), pôde-se observar que houve diferença significativa para ambos os experimentos, conforme pode ser também confirmado pelos valores de $p = 0,027709$ e $p = 0,043115$ para AB tipo I e II, respectivamente. Como já mencionado, o uso do cloro para remover o EE2 vem proporcionando resultados de remoção acima de 90%.

No Brasil é comum utilizar o cloro para fazer a desinfecção durante o tratamento de água, o que pode contribuir para que as concentrações de EE2 que porventura estejam presentes na água bruta sejam removidas.

Contudo, embora o cloro seja eficiente para remover o EE2, deve-se ter o cuidado de avaliar preliminarmente a água a ser tratada quanto à presença de MON ou outras substâncias que possam aumentar o risco tanto de formação de subprodutos indesejados, como por exemplo o cloro-fenol, quanto de geração de subprodutos que possam aumentar a atividade estrogênica durante o tratamento de água.

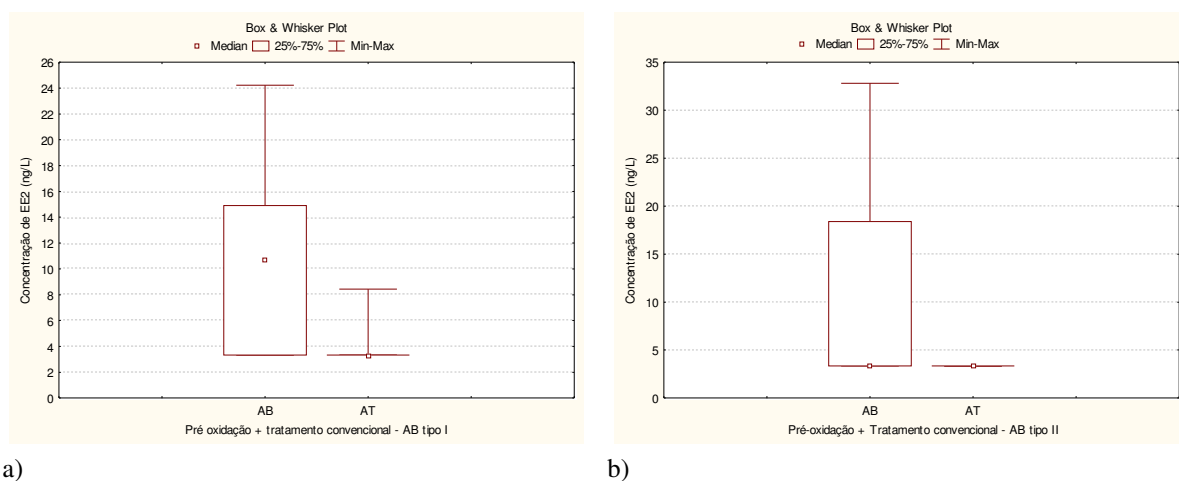


Figura 7.13 – Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – pré-oxidação + tratamento convencional.

Observa-se na Figura 7.14 que quando se utilizou o TC + CAG também houve diferença significativa entre as concentrações de EE2 na água bruta e na tratada. Essa constatação pode

ser confirmado pelos valores de $p = 0,017961$ e $p = 0,007686$ para AB tipo I e II, ratificando os resultados apresentados anteriormente Figura 7.8.

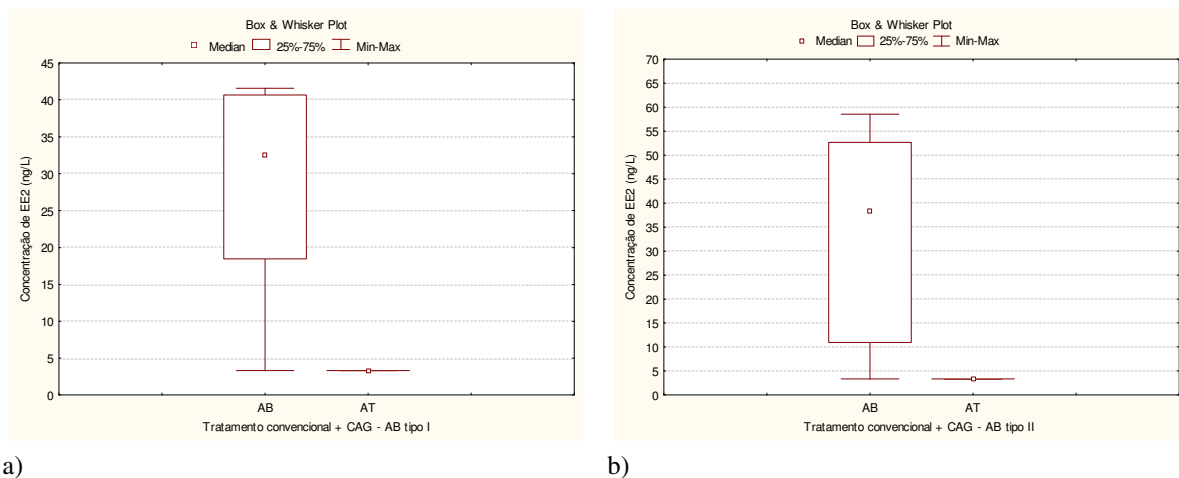


Figura 7.14 – Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT (técnica – tratamento convencional + CAG).

A Figura 7.15 a e b apresenta os resultados obtidos quando se compararam as concentrações de EE2 encontradas na água tratada para as técnicas estudadas, tanto para os experimentos de com AB tipo I quanto para aqueles com AB tipo II.

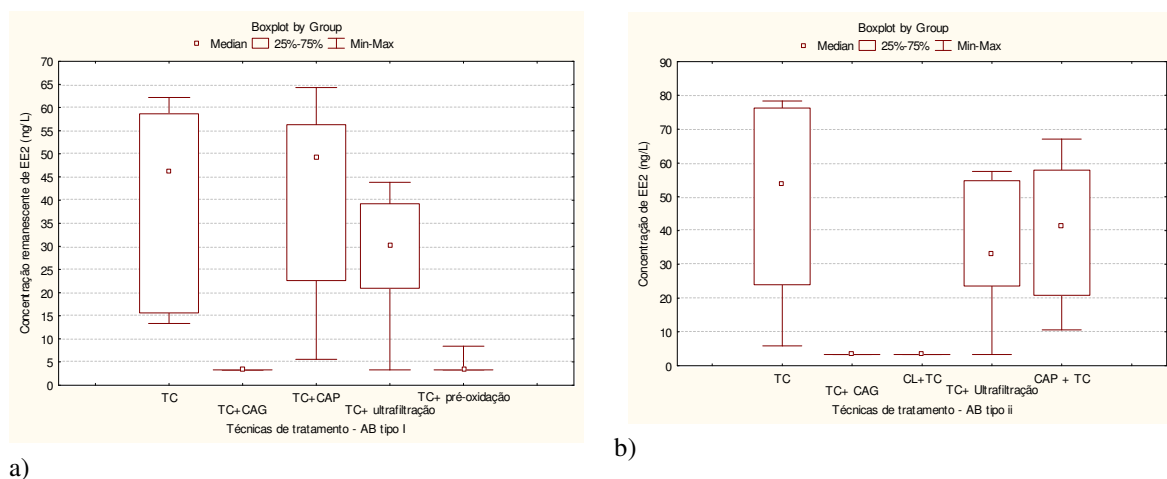


Figura 7.15 – Comparação das concentrações obtidas na AT por diferentes técnicas de tratamento de água.

Observa-se que para as técnicas TC + CAG e CL + TC para os experimentos com AB tipo I (Figura 7.15 a) houve diferença significativa nas concentrações de EE2 remanescentes em relação às outras técnicas avaliadas. Contudo, não houve diferença significativa quando se compararam as duas entre si. Esse resultado pode ser confirmado pelos valores de p

apresentados na Tabelas 7.8. Já as técnicas TC, TC + CAP e TC + ultrafiltração não apresentaram diferenças significativas entre si para as concentrações remanescentes de EE2.

Os experimentos com AB tipo II (Figura 7.15 b) também apresentaram diferenças significativas nas concentrações remanescentes de EE2 quando se compararam as técnicas TC + CAG e CL + TC em relação às outras técnicas avaliadas. Semelhante ao que aconteceu para os ensaios com AB tipo I, também não houve diferença significativa quando se compararam as duas entre si. Esse resultado pode ser confirmado por meio dos valores de *p* apresentados na Tabela 7.9.

Tabela 7.8 –
Resumo das comparações das concentrações de EE2 na água tratada para as diferentes técnicas de tratamento estudadas – AB tipo I

Comparações múltiplas – valores de <i>p</i> (2-tailed); AT (Dados10ngL EE2.sta) Independent (grouping) variable: Técnicas Kruskal-Wallis test: H (4, N= 54) =35,94524 <i>p</i> =,0000					
Depend.: água tratada	TC	TC + CAG	TC + CAP	TC + ultrafiltração	CL + TC
TC		0,000420	1,000000	1,000000	0,000856
TC + CAG	0,000420		0,000211	0,013679	1,000000
TC + CAP	1,000000	0,000211		1,000000	0,000442
TC + ultrafiltração	1,000000	0,013679	1,000000		0,024201
CL + TC	0,000856	1,000000	0,000442	0,024201	

Tabela 7.9 –
Resumo das comparações das concentrações de EE2 na água tratada para as diferentes técnicas de tratamento estudadas – AB tipo II

Comparações múltiplas – valores de <i>p</i> (2-tailed); AT-Dif. Técnicas (Dados100uT-100ng.sta) Independent (grouping) variable: Técnicas Kruskal-Wallis test: H (4, N= 54) =40,85449 <i>p</i> =,0000					
Depend.: água tratada	TC	CL+ TC	TC + ultrafiltração	TC + CAG	TC + CAP
TC		0,000116	1,000000	0,000075	1,000000
CL + TC	0,000116		0,005218	1,000000	0,002924
TC + ultrafiltração	1,000000	0,005218		0,003942	1,000000
TC + CAG	0,000075	1,000000	0,003942		0,002226
TC + CAP	1,000000	0,002924	1,000000	0,002226	

7.3.4 Correlação entre a turbidez e as concentrações de etinilestradiol remanescentes

Como a turbidez é um parâmetro de monitoramento obrigatório no tratamento de água, decidiu-se avaliar se haveria alguma correlação entre os valores de turbidez e as

concentrações de EE2 remanescentes, para as diferentes técnicas de tratamento estudadas, utilizando-se o coeficiente de correlação não paramétrico de Spearman. Observa-se na Tabela 7.10 que as técnicas de tratamento avaliadas, independente da água bruta utilizada, não apresentaram correlação significativa. Todos os valores de p foram maiores que 0,05, o que demonstra que o parâmetro turbidez não serve para avaliar a remoção de EE2

Para os ensaios em que todas as concentrações de EE2 encontradas na água tratada ficaram entre o limite de quantificação e de detecção do método utilizado, não foi possível fazer essa correlação.

Tabela 7.10 –
Verificação se houve correlação na água tratada entre a turbidez e as concentrações de EE2 10 ± 1 uT e 100 ± 1 uT para as diferentes técnicas de tratamento avaliadas.

Água bruta tipo I	Coefficiente de Spearman (r_s)	Probabilidade (p encontrada)	$p_0=0,05$
Tratamento convencional (TC) ensaios (42,44,46,50)	-0,374702	0,230003	$p > p_0$
TC + pré-oxidação ensaios (24,26,27)	0,275010	0,473874	$p > p_0$
TC + ultrafiltração ensaios (42,44,46,50)	0,048951	0,879919	$p > p_0$
TC + CAG ensaios (29,30,31)	-	-	-
TC + CAP ensaios (35,37,38,39)	-0,216783	-0,498556	$p > p_0$
Água bruta tipo II			
Tratamento convencional (TC) ensaios (47,48,49,51)	-0,118182	0,729285	$p > p_0$
TC + pré-oxidação ensaios (20,22,25,28)	-	-	-
TC + ultrafiltração ensaios (47,48,49,51)	0,241458	0,474435	$p > p_0$
TC + CAG ensaios (32,33,36,40)	-	-	-
TC + CAP ensaios (41,43,45)	-0,05000	0,170471	$p > p_0$

8 CONCLUSÕES

O tratamento convencional não se mostrou eficaz na remoção de EE2. Não houve diferença significativa entre as concentrações de EE2 encontradas na água bruta em relação à água tratada considerando um nível de significância de 5%: $p=0,836139$ para AB Tipo I e $p=0,929$ para os experimentos com AB Tipo II.

O uso da pré-oxidação com hipoclorito de sódio na estação de tratamento de água convencional em escala piloto contribuiu para melhor eficiência na redução das concentrações de EE2 após o tratamento, apresentando diferença significativa tanto para os experimentos com AB tipo I quanto para AB tipo II. Todas as concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, ou seja, $5,00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

A adsorção em carvão ativado em pó juntamente com o tratamento convencional não se mostrou eficaz na redução das concentrações de EE2. As concentrações remanescentes para os dois tipos de águas estudadas variaram de 23 e $56 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

A ultrafiltração como pós-tratamento do efluente do tratamento convencional também não se mostrou eficiente para reduzir as concentrações de EE2 durante o tratamento de água. Todas as concentrações remanescentes ficaram acima de $15,00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para os dois tipos de água avaliados. Já o uso do carvão ativado granular como pós tratamento do efluente do tratamento convencional apresentou diferenças significativas nas concentrações de EE2 da água tratada em relação à água bruta para AB Tipo I e II, sendo que todas as concentrações de EE2 após o tratamento ficaram abaixo do limite de quantificação.

As concentrações de EE2 remanescentes para os experimentos com os dois tipos de água bruta, quando comparadas as diferentes técnicas de tratamento de água, apresentaram diferenças significativas para o TC + CAG e à pré-oxidação + TC em relação às outras três técnicas avaliadas, quais sejam, CAP + TC, TC e TC+ ultrafiltração. Já quando se comparou o TC + CAG com a pré-oxidação + TC, não houve diferença significativa para as concentrações de EE2 remanescentes para os dois tipos de águas estudados.

Não houve correlação entre os valores de turbidez remanescentes e as concentrações de EE2 na água tratada para nenhuma das técnicas avaliadas.

9 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho e visando a realização de novos estudos, recomenda-se:

- Realizar novos estudos em escala piloto, testando-se as técnicas de tratamento estudadas, utilizando água de mananciais para avaliar a influência de outros parâmetros, como a presença da matéria orgânica natural na remoção de EE2.
- Avaliar a mudança da relação m/z do EE2 utilizando o cloro como oxidante.
- Realizar estudos de bancada e em escala piloto testando-se outros tipos de coagulantes quanto à remoção de EE2.
- Avaliar a remoção de EE2 em escala piloto testando outros tipos de carvão ativado em pó e granular, variando as doses e o tempo de contato.
- Monitorar a água tratada de ETAs no País para avaliar a presença de EE2.
- Avaliar a atividade estrogênica após o tratamento da água.
- Avaliar a remoção de EE2 por outras técnicas de tratamento de água, como nanofiltração e ozonização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, C.; ASCE, M.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; Meyer, M. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 3, p. 253-260, March 2002.

ADLER, P.; STEGER-HARTMANN, T.; KALBFUSS, W. Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumes. *Acta hydrochem. hydrobiol.* 29 (4), p. 227-241, 2001.

ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; ABBASZADEGAN, M. 2004. Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environ. Toxicol.* 19, 257-264.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION (AWWARF). *Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes*. Denver, CO, USA: AWWARF, 2007.

ATWOOD, C. L.; BLACKWOOD, E.G.; HARRIS G. A.; LOWER C.A. *Recommended Methods for Statistical Analysis of Data Containing Less-Than-Detectable Measurements*. Idaho National Engineering Laboratory: Idaho Falls, Idaho, 1991.

BASTOS, R. K. X.; BEVILACQUA, P. D.; MIERZWA, J. C. Análise de risco aplicada ao abastecimento de água para consumo humano in Valter Lúcio de Pádua (coord.), *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 2009, p. 327-360.

BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, n. 3, 597-603, 2009.

BIANCHETTI, F. J. *Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada*. 2008. 89 f. Escola de Engenharia, Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BIRKETT, J. W; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Boca Raton, Florida, USA: IWA Publishing and Lewis Publishers, 2003.

BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Removal of Natural Estrogens and Synthetic Compounds Considered to be Endocrine Disrupting Substances (EDs) by Coagulation and Nanofiltration. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 35-40, 2006.

BURBA, P.; GELTENPOTH, H.; NOLTE, J. Ultrafiltration behavior of selected pharmaceuticals on natural and synthetic membranes in the presence of humic-rich hydrocolloids. 2005. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Volume 382, Number 8, 1934-1941, DOI: 10.1007/s00216-005-3296-z.

CALDWELL, D. J.; MASTROCCO, F.; HUTCHINSON, T. H.; LANGE, R.; HEIJERICK, D.; JANSSEN, C.; ANDERSON, P. D.; SUMPTER, J. P. 2008. Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone, 17 α -ethinylestradiol. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7046-7054.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 2003. 255 p.

CAMPANI, D. B.; MARQUES, D. M. L. M.; MÜLLER, G. T. *Esteróides em águas residuárias: estado da arte e perspectivas de tratamento*. Porto Alegre, RS: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2010. 9 p.

CARLSSON, C.; JOHANSSON, A.-K.; ALVAN, G.; BERGMAN, K.; KU, T. H. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment*, v. 364, p. 67-87, 2006.

CARSON, R. *Silent Spring*. New York: Houghton Mifflin Company, 2002. 378 p.

CARVALHO, M. A. G. C. *Métodos estatísticos para análise de dados de monitoração ambiental*. 2003. 135 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

CERQUEIRA, A. D. *Remoção De Oocistos De Cryptosporidium Parvum e de Indicadores no Tratamento De Água Por Ciclo Completo, Filtração Direta Descendente e Dupla Filtração, em Escala Piloto*. 2008. 214 f. Escola de Engenharia, Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

CHANG, S.; WAITE, T. D.; SCHSFER, A. I.; FANEB, A. G. Adsorption of trace steroid estrogens to hollow fibre membranes hydrophobic. *Desalination*, v. 146, p. 381-386, 2002.

CHEN, C.-Y.; WEN, T.-Y.; WANG, G.-S.; CHENG, H.-W.; LIN, Y.-H.; LIEN, G.-W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, p. 352-365, 2007.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; PARK, J. W. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23, n. 3, p. 399-408, 2006.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17 α -Ethinylestradiol: An Endocrine Disrupter of Great Concern. Analytical Methods and Removal Processes Applied to Water Purification, New York. *Environmental Progress*, v. 27, n. 3, p. 383-396, October 2008.

COLEMAN, H. M.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A.; PALMER, F. L.; KING, E. 2000. Photocatalytic degradation of 17-beta-oestradiol on immobilised TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* 24 (1), L1-L5.

CROSBY, D. *Pest Management Science: Environmental Toxicology and Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom. 1998. 280 p.

DAVIS, C. B. Environmental Regulatory Statistics, hi: PATIL, G. P.; RAO, C. R.; Handbook of Statistics, vol 12, *Elsevier Science B.V.* 1994.

DE RUDDER, J.; VAN DE WIELE, T.; DHOOGHE, W.; COMHAIRE, F.; VERSTRAETE, W. Advanced water treatment with manganese oxide for removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2). *Water Research*, v. 38, p. 184-192, 2004.

DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Quím. Nova*, v. 26, n. 4, p. 651-666, 2003.

DUONG, C. N.; RA, J. S.; CHO, J.; KIM, S. D.; CHOI, H. K., PARK, J.-H.; KIM, K. W.; INAM, E.; KIM, S. D. Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries. *Chemosphere*, v. 78, p. 286-293, 2010.

EICHHORN, P.; KNEPPER, T. P.; VENTURA, F.; DIAZ, A. The behavior of polar aromatic sulfonates during drinking water production: a case study on sulfophenyl carboxylates in two European waterworks. *Water Research*, v. 36, p. 2179-2186, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Research Plan for Endocrine Disruptors*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ord/html/documents/ORD-EDR-Feb1998.pdf>> Acesso em: 7.2.2010.

EUROPEAN COMMISSION. *European Workshop on the impact of endocrine disrupters on human health and wildlife: conclusions and recommendations*. 2006. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/reports_conclusions_en.htm> Acesso em: 6.2.2010.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 3 ed. São Paulo, SP: Organização Andrei Editora S.A., 1977. p.438-440.

FERREIRA, M. G. M. *Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂*. 2008. 173 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GUILLETTE, L. J. Jr; EDWARDS, T. M. Environmental influences on fertility: can we learn lessons from studies of wildlife? Environmental influences on fertility. *Fertility and Sterility*. Vol. 89, Supplement 1, February 2008. DOI:10.1016/j.fertnstert.2007.12.019.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. *Tratado de Fisiologia Médica*. 11. ed. São Paulo: Elsevier, 2006. 1115 p.

HELSEL, D. R. *Nondetects and data analysis: statistics for censored environmental data*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 250 p.

HOIGNÉ, J. Mechanism, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. In *Handbook of Ozone Technology and Application*. Edited by R. G. Rice and A. Netzer. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. Pub. 1982.

HONG CHANG, Y. I. Determination and Source Apportionment of Five Classes of Steroid Hormones in Urban Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, p. 7691–7698, 2009.

HUBER, M. M.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, n. 19, p 5177-5186, August 2004.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Stimulatory Drugs of Abuse in Surface Waters and Their Removal in a Conventional Drinking Water Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, n. 18, 6809-6816, August 2008.

HUSCHEK, G.; HANSEN, P. D.; MAURER, H. H.; KRENGEL, D.; KAYSER, A. Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use According to European Commission Recommendations. *Environ. Toxicol.*, v. 19, p. 226-240, 2004.

HYUNOOK, K; GUIJU, P.; MYONGJIN, Y.; EUNJUNG, K; YOUNGKOOK, H.; MARK, C. Oxidation of Nonylphenol in Water using O₃. *Research Journal of Chemistry and Environment*, v. 11, n. 2, p. 7-12, June 2007.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Brasília: IBGE, 2000.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Brasília: IBGE, 2008.

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, n. 1-3, p. 54-62, 2005.

JACKSON, J.; SUTTON, R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment*, v. 405, p. 153-160, August 2008.

JANUSINFO. Disponível em: <<http://www.janusinfo.se/v/About-the-environment-and-pharmaceuticals/Environmentally-classified-pharmaceuticals/Genito-urinary-system-and-sex-hormones/?id=12502>> Acesso: 12.1. 2011.

JIANG, L.; HUANG, C; CHEN, J.; CHEN, X. Oxidative Transformation of 17 β -estradiol by MnO₂ in Aqueous Solution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 57, p. 221-229, November 2008.

JIN, X.; JIANG, G.; HUANG, G.; LIU, J.; ZHOU, Q. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography – mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere*, v. 56, p. 1113-1119, 2004.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 63, p. 113-130, 2006.

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

JOHNSON, A. C.; WILLIAMS, R.J. A Model To Estimate Influent and Effluent Concentrations of Estradiol, Estrone, and Ethinylestradiol at Sewage Treatment Works. *Environ. Sci. Technol.*, v.38, p.3649-3658, 2004.

JOHNSON, I.; HARVEY, P. W. Approaches to the assessment of toxicity data with endpoints related to endocrine disruption. *Journal of Applied Toxicology*. Volume 22, Issue 4, pages 241–247, July/August 2002.

JØRGENSEN S. *Pharmaceuticals in the environment – sources, fate, effects and risks*. 2nd ed., ed. Kummerer, K., 2004. Springer, 527 pp.

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

KOLPIN, D. W.; SKOPECB, M.; MEYERC, M. T.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, v. 328, p. 119-130, 2004.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.

LEE, B. C.; KAMATAB, M.; AKATSUKAC, Y.; TAKEDA, M.; OHNOA, K.; KAMEIA, T.; MAGARA, Y. Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. *Water Research*, v. 38, p. 733-739, 2004.

LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, v. 1094, n. 1-2, p. 122-129.

LEE, S.; LEE, J.-W.; KIM, S.; PARK, P.-K.; KIM, J.-H.; LEE, C.-H. Removal of 17 β -estradiol by powdered activated carbon-Microfiltration hybrid process: The effect of PAC deposition on membrane surface. *Journal of Membrane Science*, v. 326, n. 1, 84-91, 2009.

LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides. *Water Research*, v. 39, p. 3441-3448, 2005.

LIU, B.; LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, v. 320, n. 2-3, 269-274, March 2004.

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; CONTINI, E. R. S.; BIDOGLIO, G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 2, 561-568, February 2009.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A.; LORENZON, C. S.; CRUZ, C.; AMARAL, L. A. Estrogênios em águas naturais e tratadas da Região de Jaboaticabal – São Paulo. *Quim. Nova*, v. 33, n. 3, p. 639-643, 2010.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Sci. Total Environ.* v. 407, n. 1, p. 105-115, 2008.

MENG, Z.; CHEN, W.; MULCHANDANI, A. Removal of Estrogenic Pollutants from contaminated water using molecularly Imprinted Polymers. *Environ. Science Technol.*, v. 39, n. 22, p. 8858-8962, 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União nº 59, de 26 mar. 2004, Seção 1, pág. 266-70.

MINISTRY OF ENVIRONMENT PROVINCE OF BRITISH COLUMBIA (MEPBC). *Water Quality Guidelines for Pharmaceutically-active-Compounds (PhACs): 17 α -ethinylestradiol (EE2): Technical Appendix*. Disponível em: <<http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/PhACs-EE2/PhACs-EE2-tech.pdf>> Acesso em: 6.2.2010.

MIYAMOTO, J.; KLEIN, W. 1998. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. Environmental exposure, species differences and risk assessment. *Pure and Applied Chemistry*. 70. (9), 1829e1845.

MOREIRA, D. S. *Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da região metropolitana de Belo Horizonte*. 2008. Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

MOREIRA, M. A. *Avaliação de perturbadores endócrinos em águas do Rio das Velhas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas*. 2010. 115 f. Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

MORRIS, J. M.; JIN, S.; CUI, K. Removal of endocrine active compounds using layered double hydroxide material. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 1, p. 160-163, 2008.

NASH, J. P.; KIME, D. E.; VAN DER VEN, L. T. M.; WESTER, P. W.; BRION, F.; MAACK, G.; STAHLSCHEMIDT-ALLNER, P.; TYLER, C. R. Long-Term Exposure to Environmental Concentrations of the Pharmaceutical Ethynylestradiol Causes Reproductive Failure in Fish. *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 17, p. 1725-1733, 2004.

NOPPE, H.; VERSLYCKE, T.; DE WULF, E.; VERHEYDEN, K.; MONTEYNE, E.; VAN CAETER, P.; JANSSEN, C. R.; DE BRABANDER, H. F.; Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 66, n. 1-8, 2007.

PÁDUA, V. L. (Coord). *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p.

PAUNE, F; CAIXACH, J.; ESPADALER, I; OM, J.; RIVERA, J. Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat River water works plant using GAC. *Wat. Res.*, v. 32, n. 11, p. 3313-3324, Feb. 1998.

PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M. L.; DANIEL, L. A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Chemosphere*, v. 82, p. 789-799, 2011.

PINKSTON, K.; SEDLAK, D. L. Transformation of Aromatic Ether and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 4019-4025, 2004.

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

PRASAD, R.; SCHAFFRAN, G. C. Characterization of tributyltin in shipyard water and removal through laboratory and full-scale treatment. *Water Research*, v. 40, n. 3, p. 453-462, February 2006.

PURDOM, C.; HARDIMAN, P.; BYE, V.; ENO, N.; TYLER C.; SUMPTER, J. e ROUTLEDGE E. J. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*. v. 8, p. 275 – 285, 1994.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinylestradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation. Processes *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 5476-5483, 2004.

ROUTLEDGE, E. J.; SHEAHAN, D.; DESBROW, C.; BRIGHTY, G. C.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J. P. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 11, p. 1559-1565, 1998.

SCHUG, K.; MCNAIR, H. M. Adduct formation in electrospray ionization mass spectrometry II. Benzoic acid derivatives. *Journal of Chromatography A*, p. 531–539, 2003.

SEMINAR ON DRINKING WATER BRUSSELS 27-28 OCTOBER 2003. p. 24-29. Dec., 2003. Disponível em: <http://web.jrc.ec.europa.eu/project/drinkingwater/documentation/pdf/Legislation_DWS%20report.pdf>. Acesso em: 6.12.2007.

SIBALI, L. L.; OKWONKWO, J. O.; MCCRINDLE, R. I. Levels of selected alkylphenol ethoxylates (APEs) in water and sediment samples from the Jukskei River catchment area in Gauteng, South Africa. *Water SA*, v. 36, n. 3, April 2010.

SILVA, Á. B. *Avaliação do emprego da ultrafiltração em membrana na remoção de células de cianobactérias e microcistina para águas de abastecimento*. 2008. Escola de Engenharia, Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, A. S. *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil*. 2005. 115 f. Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

SILVA, C. F. *Remoção de oocistos e de indicadores físicos de cryptosporidium parvum em águas de abastecimento por meio da decantação estudo em escala piloto*. 2008. 117 f. Escola de Engenharia, Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SNOEYINK, V. L. *Adsorption of Organic Compounds. Water Quality and Treatment*, 4th ed. McGraw-Hill, New York, 1990.

SNYDER, A.; WERT, E. C.; LEI, H. *Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes*. Denver, CO, USA: Awwa Research Foundation, 2007. 331 p.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, v. 202, n. 1-3, p. 156-181, January 2007.

SNYDER, S.; VANDERFORD, B.; TRENHOLM, R. QUIÑONES, O.; REXING, D. *Endocrine disruptor & pharmaceutical analysis using direct-injection LC/MS/MS*. 2003. In: AWWA WATER QUALITY TECHNOLOGY CONFERENCE, 2003.

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, n. 1-4, 57-67, May 2009.

STACKELBER, P. E.; FURLONG, E.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of the Total Environment*, v. 329, p. 99-113, 2004.

STOKER, T. E.; PARKS, L. G.; GRAY, E.; COOPER, R. L. Endocrine-Disrupting Chemicals: Prepubertal Exposures and Effects on Sexual Maturation and Thyroid Function in the Male Rat: A Focus on the EDSTAC Recommendations. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 30, n. 2, p. 197-252, 2000.

STRECK, G. Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, n. 6, June 2009.

SUESCUN, M. O.; GONZALEZ, S. I.; CHIAUZZI, V.A.; CALANDRA, R. S. Effects of induced hypoprolactinemia on testicular function during gonadal maturation in the rat. *J Androl* 6: 77-82, 1985.

SURI, R. P. S.; NAYAKA, M.; DEVAIAH, U.; HELMIG, E. Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 472-478, 2007.

TERNES, A. T.; MEIXENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.-J.; GULDE, B. H.; PREUSS, G.; WILME, U.; SEIBERT, N. Z. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

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

TOLLS, J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.* v. 35, p. 3397-3406, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Endocrine Disruptor Screening Program (EDSP)*. 2010. Disponível em: <<http://www.epa.gov/endo/pubs/edsparchive/2-3attac.htm>> Acesso em: 6.2.2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Processes*. March 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00015/625r00015.pdf>> Acesso em: 7.2.2010.

VAN DEN BERG, G. A., PUIJKER, L. M. 2005. Voorkomen van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. KWR-report 04.099. Vewin/Kiwa WaterResearch, Nieuwegein

VERAS, D. F. Remoção dos perturbadores endócrinos 17- β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada. 2006. 139 f. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília.

VERLIEFDE, A.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; BRUGGEN, B. Van der; DIJK, H. van. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, v. 146, p. 281-289, 2007.

VIENO, N. M.; HARKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environ. Science Technol.*, v. 4, n. 14, p. 5077-5084, 2007.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WANG, Y.; HU, W.; CAO, Z.; FU, X. ZHU, T. Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 383, p. 857-863, 2005.

WENZEL, A.; MÜLLER, J.; TERNES, T. *Study On Endocrine Disrupters In Drinking Water: Final Report*. ENV.D.1/ETU/2000/0083 Schmalleberg and Wiesbaden, February 2003. Disponível em <http://ec.europa.eu/research/endocrine/pdf/drinking_water_en.pdf> Acesso: 10.11.2010.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Science Technol.*, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, p. 6649–6663, 2005.

WITTERS, H.; BERCKMANS, P.; VANGENECHTEN, C.; COMHAIRE, F.; DHOOGHE, W.; HENS, L.; VERSPECHT, A.; DE WIT, J.; HOEBEECK, A.; LAFÈRE, J. Opsporen van de verspreiding en effecten van stoffen met hormoonversturende werking in Vlaamse wateren. Project 099A/36/62, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. 2002. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/endocrine_disruptors/en/>. Acesso em: 6.12.2007.

YE, X.; CHEN, D.; LI, K.; WANG, B.; HOPPER, J. Photolytic treatment of atrazine-contaminated water: products, kinetics, and reactor design. *Water Environment Research*, v. 79, n. 8, p. 851-857, Aug. 2007.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environ. Int.*, v. 33, p. 199-205, 2007.

YING, G.G., KOOKANA, R. S. AND DILLON, P. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Water Res.*, v. 37, n. 15, 3785, 2003.

YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B.-G.; SNYDER, S. A. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, v. 408. p. 636-643, 2010.

YOSHIDA, T.; TANABE, T.; CHEN, A.; MIYASHITA, Y.; HATTORI, T.; SAWASAKI, T. Method for the degradation of dibutyl phthalate in water by gamma-ray irradiation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 255, n. 2, p. 265-269, 2003.

ZHONGBO, Z.; HU, J. Selective removal of estrogenic compounds by molecular imprinted polymer (MIP). *Water Research*, v. 42, n. 22, p. 4101-4108, 2008.

ZUCCATO, E.; CASTIOGLIONI, S.; FANELLI, R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J. Hazard Mat.*, v. 122, p. 205-9, 2005.

APÊNDICE A

DADOS DOS ENSAIOS EM ESCALA PILOTO – EE2 30 ng · L⁻¹

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 30 ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 01 Turbidez 10 uT* Data: 21/08/09 Técnica: TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	001AB	7,48	39,9	10,1	< ⁽¹⁾	-	-
	001AF	6,56	4,24	1,4	-	-	-
	002AB	7,88	40,7	9,9	-	-	-
	002AF	7,00	5,76	1,68	-	-	-
	003AB	6,68	10,07	2,78	-	-	-
	003AF	7,83	37,41	9,42	-	-	-
Ensaio 02 Turbidez 10 uT* Data: 23/08/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	004AB	7,48	32,08	8,26	-	-	-
	004AF	6,93	0,76	0,56	-	-	-
	005AB	7,94	33,58	8,18	-	-	-
	005AF	7,10	3,24	0,93	-	-	-
	006AB	7,03	5,04	1,89	<LQ	-	-
	006AF	6,36	4,89	1,26	<LQ	-	-
Ensaio 03 Turbidez 10 uT* Data: 25/08/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	007AB	7,85	28,51	7,27	<LQ	<LD	<LQ
	007AF	7,08	0,401	0,19	<LQ	<LD	248,89
	008AB	7,9	33,47	8,35	-	-	-
	008AF	7,15	3,32	0,6	<LQ	<LD	109,84
	009AB	7,8	31,22	8,13	<LQ	-	-
	009AF	7,05	1,48	0,715	<LQ	-	-
Ensaio 04 Turbidez 10 uT* Data: 31/08/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	010AB	7,4	27,297	7,65	<LQ	-	-
	010AF	6,8	1,427	0,477	<LQ	-	-
	011AB	7,35	28,46	8,0	<LQ	-	-
	011AF	6,76	1,41	0,47	<LQ	-	-
	012AB	7,07	17,229	5,69	<LQ	-	-
	012AF	7,73	2,26	0,966	<LQ	-	-
Ensaio 05 Turbidez 100 uT* Data: 02/09/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	013AB	7,81	302,16	47,4	<LQ	<LD	<LQ
	013AF	6,91	9,073	3,75	<LQ	<LD	<LQ
	014AB	7,86	271,22	71,1	<LQ	<LD	<LQ
	014AF	6,96	11,58	4,3	<LQ	<LD	<LQ
	015AB	7,83	299,98	82,00	<LQ	<LD	<LQ
	015AF	7,0	12,826	6,14	<LQ	<LD	<LQ
Ensaio 06 Turbidez 10 uT* Data: 15/09/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	016AB	7,83	40,48	10,9	-	-	-
	016AF	6,6	7,494	2,67	-	-	-
	017AB	7,93	48,631	14,1	<LQ	<LD	162,63
	017AF	6,66	8,875	2,6	<LQ	<LD	160,42
	018AB	7,98	48,034	12,3	<LQ	<LD	246,83
	018AF	6,65	8,032	3,16	<LQ	<LD	215,63
Ensaio 07 Turbidez 10 uT* Data: 20/09/09 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	019AB	7,92	43,58	10,8	<LQ	-	-
	019AF	8,31	0,627	0,4	<LQ	-	-
	020AB	7,86	41,09	10,2	<LQ	-	-
	020AF	8,03	0,381	0,416	<LQ	-	-
	021AB	7,6	34,51	10	<LQ	-	-
	021AF	7,95	3,124	1	<LQ	-	-

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 30 ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 08 Turbidez 10 uT* Data: 21/09/09 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	022AB	7,7	43,739	12,3	<LQ	-	-
	022AF	7,73	2,645	0,293	<LQ	-	-
	023AB	7,84	48,878	11,9	<LQ	-	-
	023AF	7,53	1,84	0,385	<LQ	-	-
	024AB	7,83	40,84	9,99	<LQ	-	-
	024AF	7,66	2,346	0,22	<LQ	-	-
Ensaio 09 Turbidez 10 uT* Data:27/09/09 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	025AB	6,18	43,35	12,4	<LQ	-	-
	025AF	7,61	0,3	0,237	<LQ	-	-
	026AB	7,69	48,963	14,6	<LQ	-	-
	026AF	7,46	0,093	0,22	-	-	-
	027AB	7,7	45,995	14,3	5,32	-	-
	027AF	7,39	3,326	0,628	<LQ	-	-
Ensaio 10 Turbidez 10 uT* Data:28/09/09 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	028AB	7,6	46,21	12,1	-	-	-
	028AF	7,43	3,28	0,434	-	-	-
	029AB	7,63	38,102	11,2	-	-	-
	029AF	7,5	1,906	0,401	-	-	-
	030AB	7,43	34,302	9,57	<LQ	<LD	37,22
	030AF	7,6	1,824	0,497	-	-	-
Ensaio 11 Turbidez 100 uT* Data:04/10/09 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	031AB	7,83	385,06	97,8	<LQ	<LD	90,67
	031AF	6,61	4,06	1,9	<LQ	<LD	90,36
	032AB	7,79	387,87	98,2	-	-	-
	032AF	6,67	12,76	4,82	<LQ	<LD	104,22
	033AB	7,83	380,42	98,2	<LQ	<LD	107,23
	033 AF	6,83	13,22	4,97	<LQ	<LD	106,58
Ensaio 12 Turbidez 100 uT* Data:15/10/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	034AB	7,62	304,95	83,3	6,82	<LD	137,54
	034AF	6,48	16,57	4,97	5,62	<LD	118,53
	035AB	7,69	327,5	84	<LQ	<LD	88,73
	035AF	6,42	29,18	9,36	<LQ	<LD	81,24
	036AB	7,67	295,7	86,1	<LQ	<LD	104,73
	036AF	6,41	64,1	20,4	<LQ	<LD	119,75
Ensaio 13 Turbidez 100 uT* Data: 21/10/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹ Pol. 4 mg · L ⁻¹	037AB	6,83	273,76	78,1	7,20	<LD	113,22
	037AF	7,25	15,76	4,5	6,69	<LD	233,91
	038AB	7,8	262,94	77	10,89	<LD	168,76
	038AF	6,41	22,06	5,89	5,52	<LD	67,22
	039AB	7,89	254,40	71,3	9,83	<LD	187,60
	039AF	6,82	21,10	4,45	<LQ	<LD	65,27
Ensaio 14 Turbidez 100 uT* Data: 28/10/09 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹ Pol. 1,0 mg · L ⁻¹	040AB	7,67	136,86	84,5	<LQ	<LD	65,27
	040AF	7,18	1,59	0,657	<LQ	<LD	124,29
	041AB	7,82	312,65	98,2	5,15	<LD	82,94
	041AF	6,67	6,257	4,2	<LQ	<LD	148,65
	042AB	7,69	258,65	89,7	14,56	<LD	110,08
	042AF	6,52	0	0,286	12,39	<LD	102,23

⁽¹⁾Não quantificado

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio 15							
Ensaio 15	043AB	7,51	228,83	81,6	6,9	-	-
Turbidez 100 uT*	043AF	6,79	0	0,28	8,34	-	-
Data:01/11/09	044AB	7,49	261,81	89,5	7,13	-	-
TC	044AF	6,57	3,346	0,619	4,397	-	-
SA 22,5 mg · L ⁻¹	045AB	7,85	282,18	87,4	8,14	-	-
Pol. 1,0 mg · L ⁻¹	045AF	6,73	0	0,926	4,1	-	-
Ensaio 16							
Ensaio 16	046AB	8,10	363,02	98,01	<LQ	<LD	111,16
Turbidez 100 uT*	046AF	6,65	1,347	1,71	<LQ	<LD	93,29
Data:23/10/09	047AB	7,68	327,74	92,6	<LQ	<LD	120,57
TC	047AF	6,41	2,704	1,66	<LQ	<LD	35,03
SA 22,5 mg · L ⁻¹	048AB	-	-	-	-	-	-
Pol. 1,0 mg · L ⁻¹	048AF	-	-	-	-	-	-
Ensaio 17							
Ensaio 17	049AB	7,83	333,89	95,7	<LQ	-	-
Turbidez 100 uT*	049AF	6,68	1,185	0,527	<LQ	-	-
Data: 10/11	050AB	7,88	350,83	99,0	<LQ	-	-
TC	050AF	6,61	0,282	0,486	<LQ	-	-
SA 22,5 mg · L ⁻¹	051AB	7,68	250,19	68	<LQ	-	-
Pol. 1,0 mg · L ⁻¹	051AF	6,56	0,153	0,641	<LQ	-	-
Ensaio 18							
Ensaio 18	052AB	7,83	33,821	9,62	<LQ	-	-
Turbidez 10 uT*	052AF	7,36	0	0,323	<LQ	-	-
Data: 16/11/09	053AB	7,7	43,823	17,2	<LQ	-	-
EE2 - 30ng/L-	053AF	7,19	0,706	1,825	<LQ	-	-
TC + CAG	054AB	-	-	-	-	-	-
SA 22,5 mg · L ⁻¹	054AF	-	-	-	-	-	-
Ensaio 19							
Ensaio 19	055AB	7,73	281,69	71,8	-	-	-
Turbidez 100 uT*	055AF	7,07	7,213	0,876	-	-	-
Data: 18/11/09	056AB	7,75	310,48	84	<LQ	<LD	6,37
TC + CAG	056AF	6,85	9,647	1,18	<LQ	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	057AB	7,77	289,07	80,8	<LQ	<LD	96,45
	057AF	7,0	13,89	2,27	<LQ	<LD	46,95

APÊNDICE B

DADOS DOS ENSAIOS EM ESCALA PILOTO – EE2 100 ng · L⁻¹

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio 20							
Ensaio 20	1AB	7,93	341,79	101	7,44	<LD	44,44
Turbidez 100 uT*	1AF	6,92	0,974	0,945	<LQ	<LD	<LQ
Data: 14/12/09	2AB	7,60	343,26	90,7	18,39	<LD	18,19
TC + CL	2AF	6,94	0,315	0,829	<LQ	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	7,97	309,40	82,6	32,81	<LD	<LQ
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	3AF	6,66	0,222	1,017	<LQ	<LD	<LQ
Ensaio 21							
Ensaio 21	1AB	8,28	46,771	11,5	3,49	<LD	41,56
Turbidez 10 uT*	1AF	7,06	9,796	0,701	8,45	<LD	142,08
Data: 16/12/09	2AB	8,19	45	11	<LQ	<LD	150,41
TC	2AF	7,18	8,9	0,702	<LQ	<LD	156,94
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	8,08	44,971	11,5	<LQ	<LD	84,80
	3AF	7,04	1,92	0,96	<LQ	<LD	126,74
Ensaio 22							
Ensaio 22	4AB	7,34	320,08	84,4	<LQ	<LD	<LQ
Turbidez 100 uT*	4AF	6,51	4,48	2,1	<LQ	<LD	38,61
Data: 18/12/09	5AB	7,18	409,4	108,0	19,81	<LD	86,44
TC + CL	5AF	6,02	9,671	4,8	<LQ	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	6AB	7,42	383,52	101	7,92	<LD	<LQ
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	6AF	6,16	14,337	7,5	<LQ	<LD	<LQ
Ensaio 23							
Ensaio 23	1AB	8,2	42,405	10,02	<LQ	<LD	<LQ
Turbidez 10 uT*	1AF	6,66	2,436	0,908	<LQ	<LD	138,54
Data: 20/12/09	2AB	8,02	48,145	11	<LQ	<LD	26,09
TC	2AF	6,77	5,274	1,72	<LQ	<LD	12,24
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	7,89	43,755	10,9	<LQ	<LD	59,20
	3AF	6,52	5,314	1,94	<LQ	<LD	89,60
Ensaio 24							
Ensaio 24	1AB	8,43	45,473	13,2	11,87	-	<LQ
Turbidez 10 uT*	1AF	6,94	2,661	1,37	8,42	-	41,80
Data: 22/12/09	2AB	8,06	58,176	15,1	7,97	-	86,04
TC + CL	2AF	7,71	3,212	1,73	<LQ	-	30,12
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	8,10	57,11	14,4	10,74	-	85,40
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	3AF	6,54	11,12	2,99	<LQ	<LD	19,96
Ensaio 25							
Ensaio 25	7AB	8,39	312	92,9	<LQ	<LD	23,41
Turbidez 100 uT*	7AF	6,88	8,632	4,77	<LQ	<LD	162,78
Data: 24/12/09	8AB	8,54	320,01	96,5	<LQ	-	<LQ
TC + CL	8AF	6,91	13,259	7,27	<LQ	-	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	AB	-	-	-	-	-	-
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	AF	-	-	-	-	-	-

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 100ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 26	4AB	8,98	41,79	10,6	<LQ	<LD	<LQ
Turbidez 10 uT*	4AF	6,99	8,067	0,904	<LQ	<LD	82,31
Data: 28/12/09	5AB	8,42	48,2	14,3	<LQ	<LD	25,96
TC + CL	5AF	6,82	0,687	0,786	<LQ	<LD	113,88
SA 22,5 mg · L ⁻¹	6AB	7,93	33,32	8,78	<LQ	<LD	67,46
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	6AF	7,11	0,854	0,886	<LQ	<LD	107,20
Ensaio 27	7AB	7,89	43,52	10,8	14,90	<LD	46,92
Turbidez 10 uT*	7AF	6,78	0,715	0,87	<LQ	<LD	<LQ
Data: 30/12	8AB	8,18	44,37	10,9	22,63	<LD	60,63
TC + CL	8AF	6,77	0	0,52	<LQ	<LD	35,92
SA 22,5 mg · L ⁻¹	9AB	8,04	35,33	11,4	24,22	<LD	52,83
CL= 3,5 mg · L ⁻¹	9AF	6,75	1,45	0,89	<LQ	<LD	31,35
Ensaio 28	9AB	7,86	353,43	102	<LQ	<LD	<LQ
Turbidez 100 uT*	9AF	6,67	4,8	1,2	<LQ	<LD	54,07
Data: 02/01/10	10AB	6,94	359,98	98	<LQ	<LD	62,89
TC + CL	10AF	6,62	3,59	1,92	<LQ	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	11AB	7,87	359,9	96,1	<LQ	<LD	56,85
L= 3,5mg/L	11AF	6,55	1,51	1,54	<LQ	<LD	74,41
Ensaio 29	1AB	7,94	44,23	13,5	32,43	<LD	<LQ
Turbidez 10 uT*	1AF	7,75	1,627	0,396	<LQ	<LD	51,23
Data: 04/01/10	2AB	7,89	50,8	13,3	<LQ	<LD	409,07
TC + CL	2AF	7,43	0	0,302	<LQ	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	7,85	39,55	10,8	<LQ	<LD	51,97
CL= 3,5mg/L	3AF	7,57	0,684	0,34	<LQ	<LD	45,43
	4AB	8,63	34,82	9,31	41,03	<LD	26,91
Ensaio 30	4AF	7,6	6,397	1,06	<LQ	<LD	109,42
Turbidez 10 uT*	5AB	8,07	45,97	11,3	18,45	<LD	62,38
Data: 06/01/10	5AF	7,48	4,27	0,76	<LQ	<LD	<LQ
TC + CAG	6AB	7,67	34,68	9,1	40,37	<LD	72,50
SA 22,5 mg · L ⁻¹	6AF	7,02	3,667	0,391	<LQ	<LD	133,74
	7AB	8,92	49,11	12,8	24,84	<LD	51,09
Ensaio 31	7AF	7,4	4,2	0,184	<LQ	<LD	<LQ
Turbidez 10 uT*	8AB	7,88	54,49	12,9	40,68	<LD	<LQ
Data: 08/01/10	8AF	7,44	1,48	0,351	<LQ	<LD	24,20
TC + CAG	9AB	7,79	45,08	14,1	41,59	<LD	<LQ
SA 22,5 mg · L ⁻¹	9AF	6,99	5,91	0,531	<LQ	<LD	30,16
	1AB	8,13	372,13	110	<LQ	<LD	42,13
Ensaio 32	1AF	7,14	1,857	1,11	<LQ	<LD	126,34
Turbidez 100 uT*	2AB	7,91	382,35	113	<LQ	<LD	<LQ
Data: 11/01/10	2AF	7,18	4,601	2,09	<LQ	<LD	33,78
TC + CAG	3AB	7,93	370,9	102	<LQ	<LD	78,07
SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AF	7,26	2,658	0,981	<LQ	<LD	110,19

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio 33							
Ensaio 33 Turbidez 100 uT* Data: 12/01/10 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	4AB	8,07	371,62	108	39,16	<LD	95,43
	4AF	7,18	2,505	1,67	<LQ	<LD	39,44
	5AB	7,97	397,93	109	40,48	<LD	<LQ
	5AF	7,14	3,911	1,46	<LQ	<LD	84,00
	6AB	7,99	374,85	101	37,77	<LD	<LQ
	6AF	7,09	1,286	0,468	<LQ	<LD	30,91
Ensaio 34							
Ensaio 34 Turbidez 10 uT* Data: 13/01/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	8,21	43,126	13,2	64,43	<LD	115,34
	1AF	6,84	2,029	1,24	58,27	<LD	97,53
	2AB	7,9	37,611	10,9	62,20	-	59,96
	2AF	6,8	1,794	1,11	65,92	-	66,94
	3AB	7,95	45,562	14,9	66,58	-	<LQ
	3AF	6,79	3,562	1,87	69,70	-	49,59
Ensaio 35							
Ensaio 35 Turbidez 10 uT* Data: 14/01 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	8,08	49,104	13,4	37,60	<LD	207,04
	1AF	7,48	0,526	0,709	25,68	<LD	15,63
	2AB	8,00	49,879	12,9	64,12	<LD	34,10
	2AF	6,89	0,861	1,45	64,34	<LD	43,39
	3AB	7,73	54,53	16,9	53,16	-	22,62
	3AF	6,57	3,96	1,37	63,52	-	56,86
Ensaio 36							
Ensaio 36 Turbidez 100 uT* Data: 16/01/10 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	7AB	7,75	300,22	88,3	58,10	<LD	38,36
	7AF	6,89	8,511	1,16	<LQ	<LD	126,36
	8AB	7,83	339,10	110	29,53	<LD	67,28
	8AF	7,07	9,016	1,29	<LQ	<LD	23,77
	9AB	7,82	311,66	97,7	58,51	<LD	<LQ
	9AF	7,01	6,55	1,59	<LQ	<LD	63,80
Ensaio 37							
Ensaio 37 Turbidez 10 uT* Data: 18/01/10 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	4AB	7,53	49,206	15,4	37,53	<LD	19,32
	4AF	6,75	1,519	1,01	14,82	<LD	67,62
	5AB	7,84	37,762	10,4	37,35	-	<LQ
	5AF	6,38	6,108	2,67	20,15	-	17,76
	6AB	8,01	41,054	11,7	43,77	<LD	6,99
	6AF	6,5	3,238	1,68	46,46	<LD	51,76
Ensaio 38							
Ensaio 38 Turbidez 10 uT* Data: 20/01 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	7AB	8,04	33,085	10,5	50,57	<LD	44,77
	7AF	6,74	2,358	1,33	52,15	<LD	44,86
	8AB	7,86	55,447	16,4	49,91	<LD	23,40
	8AF	6,73	2,04	1,46	54,21	<LD	<LQ
	9AB	7,94	49,733	14,4	25,07	<LD	26,90
	9AF	6,73	2,554	1,9	25,03	<LD	29,54
Ensaio 39							
Ensaio 39 Turbidez 10 uT* Data: 21/01/10 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	10AB	8,07	44,135	12,1	51,43	<LD	<LQ
	10AF	6,93	1,427	1,84	5,57	<LD	33,00
	11AB	8,06	38,123	11,3	51,36	<LD	26,41
	11AF	6,9	1,992	1,58	58,41	<LD	76,59
	12AB	8,21	58,693	17	53,73	<LD	49,61
	12AF	6,95	1,885	1,32	52,12	<LD	11,08

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 100ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 40 Turbidez 100 uT* Data: 21/01/10 TC + CAG SA 22,5 mg · L ⁻¹	10AB	8,17	345,41	96	52,73	<LD	<LQ
	10AF	5,8	0,553	0,685	<LQ	<LD	8,54
	11AB	7,82	313,45	92,2	52,55	<LD	13,76
	11AF	7,19	3,03	0,879	<LQ	<LD	42,38
	12AB	7,92	309,79	90,8	18,66	<LD	24,51
	12AF	7,13	1,643	0,447	<LQ	<LD	33,61
Ensaio 41 Turbidez 100 uT* Data: 23/01/10 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	8,07	429,66	121	46,97	<LD	24,62
	1AF	6,9	2,604	1,53	14,11	<LD	<LQ
	2AB	7,65	331,37	97,5	28,38	<LD	38,06
	2AF	6,63	19,266	6,64	49,45	<LD	31,63
	3AB	7,69	355,46	101	42,46	<LD	10,23
	3AF	6,61	16,278	8,53	20,86	<LD	22,26
Ensaio 42 Turbidez 10 uT* Data: 25/01/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	8,35	52,19	15,7	45,60	<LD	23,07
	1AF	6,82	1,805	2,9	48,20	<LD	22,17
	2AB	8,06	49,58	14	20,18	<LD	28,52
	2AF	6,69	1,993	1,02	30,71	<LD	144,02
	3AB	7,82	46,769	13,2	54,00	<LD	18,86
	3AF	6,71	1,447	0,741	51,39	<LD	106,81
Ensaio 42 Turbidez 10 uT* Data: 29/01/10 TC + membrana SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	7,36	10,58	3,8	18,77	<LD	<LQ
	1AF	7,13	0,433	0,636	<LQ	<LD	<LQ
	2AB	7,67	9,7	3,46	53,20	<LD	<LQ
	2AF	7,51	0,98	0,936	19,62	<LD	<LQ
	3AB	7,98	13,881	3,8	18,81	<LD	<LQ
	3AF	8,01	0	0,751	42,83	<LD	<LQ
Ensaio 43 Turbidez 100 uT* Data: 29/01/10 TC + CAP SA 22,5mg/L	4AB	6,75	419,31	115	33,46	<LD	<LQ
	4AF	6,8	4,911	3,62	27,63	<LD	<LQ
	5AB	7,86	404,34	105	39,91	<LD	<LQ
	5AF	7,01	2,047	1,92	58,80	<LD	<LQ
	6AB	8,05	383,58	126	51,10	<LD	<LQ
	6AF	6,77	17,19	7,95	57,86	<LD	25,89
Ensaio 44 Turbidez 10 uT* Data: 01/02/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	4AB	4,62	56,563	17,2	7,66	<LD	<LQ
	4AF	6,65	28,537	9,63	14,45	<LD	36,82
	5AB	7,93	48,611	15,1	10,37	-	80,49
	5AF	6,46	5,164	1,96	16,74	-	16,89
	6AB	7,95	41,787	10,4	12,76	-	<LQ
	6AF	6,49	5,665	1,96	13,36	-	<LQ
Ensaio 44 Turbidez 10 uT* Data: 02/01/10 membrana SA 22,5 mg · L ⁻¹	4AB	7,29	16,168	4,43	10,75	-	<LQ
	4AF	7,12	1,783	0,56	28,18	-	<LQ
	5AB	7,46	16,025	4,67	13,19	<LD	<LQ
	5AF	7,23	1,56	0,732	27,00	<LD	<LQ
	6AB	7,39	523,46	4,11	15,73	<LD	<LQ
	6AF	3,03	1,826	0,601	22,25	<LD	<LQ

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 100ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 45 Turbidez 100 uT* Data: 02/02/10 TC + CAP SA 22,5 mg · L ⁻¹	7AB	8,99	380,53	105	61,58	<LD	<LQ
	7AF	6,94	2,247	0,752	67,14	<LD	24,54
	8AB	8,24	367,85	94,4	55,17	<LD	<LQ
	8AF	6,96	23,874	9,12	10,60	<LD	<LQ
	9AB	8,18	427,63	129	29,28	<LD	42,32
	9AF	6,95	6,111	2,9	41,21	<LD	10,71
Ensaio 46 Turbidez 10 uT* Data: TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	7AB	8,63	56,196	14,5	75,72	-	<LQ
	7AF	6,73	0,092	0,763	62,16	-	<LQ
	8AB	8,12	48,055	11,8	68,42	<LD	62,16
	8AF	6,62	0,963	1,05	59,00	<LD	<LQ
	9AB	8,08	69,807	18,3	69,91	-	20,58
	9AF	6,49	0,926	2,86	44,17	-	<LQ
Ensaio 46 Turbidez 10 uT* Data: 07/02/10 Membrana	7AB	7,4	2,845	1,42	<LQ	<LD	<LQ
	7AF	7,2	1,715	0,535	39,69	<LD	<LQ
	8AB	7,28	0,43	1,31	19,86	<LD	<LQ
	8AF	7,17	0	0,625	34,06	<LD	<LQ
	9AB	7,47	0	1,02	7,72	<LD	<LQ
	9AF	7,35	0	0,542	32,23	<LD	<LQ
Ensaio 47 Turbidez 100 uT* Data:08/02/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	1AB	7,9	432,57	134	49,90	<LD	<LQ
	1AF	6,75	0	0,738	8,47	<LD	<LQ
	2AB	7,94	422,26	114	44,62	<LD	52,96
	2AF	6,70	17,337	6,04	23,95	<LD	95,06
	3AB	-	-	-	-	-	-
	3AF	-	-	-	-	-	-
Ensaio 47 Turbidez 100 uT* Data:10/02/10 Memb.	1AB	7,55	42,291	13,4	27,34	<LD	<LQ
	1AF	7,21	0,554	0,715	32,98	<LD	<LQ
	2AB	7,47	38,723	12,5	29,20	<LD	<LQ
	2AF	7,41	0,96	1,15	36,22	<LD	<LQ
	AB	-	-	-	-	-	-
	AF	-	-	-	-	-	-
Ensaio 48 Turbidez 100 uT* Data:16/02/10 membrana SA 22,5 mg · L ⁻¹	3AB	7,57	6,747	1,66	43,46	<LD	189,36
	3AF	7,1	0,913	1,76	47,64	<LD	<LQ
	4AB	7,74	2,814	1,66	33,47	<LD	<LQ
	4AF	7,28	2,833	1,17	5,93	<LD	162,42
	5AB	7,58	2,856	1,64	24,70	<LD	92,18
	5AF	7,40	0,525	1,03	29,05	<LD	<LQ
Ensaio 48 Turbidez 100 uT* Data: 10/02/10 TC	3AB	8,59	423,14	126	39,58	<LD	57,24
	3AF	7,03	1,794	1,2	28,22	<LD	<LQ
	4AB	8,23	384,85	114	11,83	<LD	39,68
	4AF	6,93	6,127	2,75	32,30	<LD	107,27
	5AB	7,45	179,15	90	33,57	<LD	<LQ
	5AF	6,68	7,15	4,19	<LQ	<LD	100,01

Número do ensaio, data	Número da amostra	pH	Cor (uH)	Turbidez (uT)	EE2 (ng · L ⁻¹)	E2 (ng · L ⁻¹)	BPA (ng · L ⁻¹)
Ensaio com 100ng · L⁻¹ de EE2							
Ensaio 49 Turbidez 100 uT* Data: 17/02/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	6AB	8,18	369,73	108	17,21	<LD	112,36
	6AF	6,9	2,414	1,36	53,98	<LD	163,66
	7AB	7,89	337,67	102	76,96	<LD	48,10
	7AF	6,9	1,893	1,81	78,32	<LD	<LQ
	8AB	7,99	284,74	105	65,68	<LD	<LQ
	8AF	6,76	2,253	1,65	73,23	<LD	<LQ
Ensaio 49 Turbidez 100 uT* Data: 18/02/10 Membrana	6AB	7,56	1,439	1,14	52,04	<LD	<LQ
	6AF	7,30	1,357	1,48	54,75	<LD	<LQ
	7AB	6,48	1,151	1,26	47,70	<LD	<LQ
	7AF	7,52	0,127	1,03	56,03	<LD	<LQ
	8AB	7,84	1,898	1,33	45,35	<LD	<LQ
	8AF	7,45	0,722	1,00	23,63	<LD	<LQ
Ensaio 50 Turbidez 10 uT* Data: 19/02/10 TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	10AB	8,84	114,01	40,3	50,45	<LD	<LQ
	10AF	7,00	0,799	1,18	14,21	<LD	<LQ
	11AB	6,3	33,853	10,9	35,94	<LD	<LQ
	11AF	6,77	5,771	2,32	60,94	<LD	87,78
	12AB	7,81	35,32	10,6	47,89	<LD	<LQ
	12AF	6,85	7,328	1,12	58,31	<LD	<LQ
Ensaio 50 Turbidez 10 uT Data: 20/02/10 Membrana	10AB	7,5	3,552	4,29	49,91	<LD	<LQ
	10AF	7,12	2,476	1,12	16,53	<LD	<LQ
	11AB	7,43	4,94	6,52	61,19	<LD	114,15
	11AF	7,04	1,299	2,09	43,88	<LD	<LQ
	12AB	7,54	2,199	4,29	22,12	<LD	115,54
	12AF	7,11	1,185	5,84	38,67	<LD	<LQ
Ensaio 51 Turbidez 100 uT Data: TC SA 22,5 mg · L ⁻¹	9AB	8,97	331,76	96,5	73,81	<LD	17,21
	9AF	7,05	0,532	0,495	61,11	<LD	153,19
	10AB	8,15	373,8	101	40,73	<LD	<LQ
	10AF	7,00	0	1,76	76,29	<LD	109,88
	11AB	8,0	329,98	96	64,39	<LD	<LQ
	11AF	6,75	4,568	1,97	77,03	<LD	82,84
Ensaio 51 Turbidez 10 uT Data: Membrana	9AB	7,23	2,173	2,24	65,22	<LD	<LQ
	9AF	7,11	0,657	0,620	23,21	<LD	<LQ
	10AB	7,67	2,69	1,09	56,79	<LD	<LQ
	10AF	7,13	0,751	1,09	57,53	<LD	<LQ
	11AB	7,57	1,73	6,162	68,23	<LD	<LQ
	11AF	7,19	0,566	0,908	46,26	<LD	<LQ

APÊNDICE C

CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
© 1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



<u>Analysis</u>		<u>Report</u>	
Operator: lida		Date: 2010/04/28	Operator: Gac Alexandra.qps
Sample ID: hm97032010		Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm97032010	Date: 4/28/2010
Sample Desc:		Comment:	
Sample weight: 0.388 g		Sample Volume: 0.596923 cc	Sample Density: 0.65 g/CC
Outgas time: 0.0 hrs		Outgas Temp: 0.0 C	
Analysis gas: Nitrogen		Bath Temp: 77.3 K	
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)		Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 180/180 sec (ads/des)
Analysis Time: 348.1 min		End of run: 2010/04/28 0:00:00	Instrument:: Nova Station A
Cell ID: 3			

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/CC

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]
2.74012e-02	22.4994	1.0019e+00	2.14294e-01	32.9669	6.6194e+00
8.72432e-02	26.6757	2.8669e+00	2.85363e-01	36.5052	8.7520e+00
1.58312e-01	30,2679	4.9720e+00	2.95650e-01	37.0455	9.0657e+00

MBET summary

Slope =	29.937
Intercept =	2.162e-01
Correlation coefficient, r =	0.999969
C constant =	139.463
Surface Area =	115.494 m ² /g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
2.95650e-01	37.0455	9.0657e+00	30.6638	113.5710

Cedido por Alexandra Soares

APÊNDICE D

CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO PUVERIZADO

Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
© 1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis

Operator: lida
Sample ID: hm98032010
Sample Desc:
Sample weight: 0.3174 g
Outgas time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100
(ads/des)
Analysis Time: 275.6 min
Cell ID: 8

Report

Date: 2010/04/29
Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm98032010 po carvão Alexandra.qps
Comment:
Sample Volume: 0.48831 cc
Outgas Temp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec
(ads/des)
End of run: 2010/04/29 0:00:00
Operator:
Date: 4/30/2010
Sample Density: 0.65 g/CC
Equil timeout: 180/180 sec
(ads/des)
Instrument:: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K		
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density:	0.808 g/CC

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]
3.52002e-02	24.3157	1.2005e+00	2.13794e-01	33.9489	6.4089e+00
8.56273e-02	27.5390	2.7208e+00	2.79232e-01	37.2250	83269e+00
1.49282e-01	30.7861	4.5606e+00	2.97839e-01	38.2210	8.8796e+00

MBET summary

Slope =	29.126
Intercept =	1.992e-01
Correlation coefficient, r =	0.999980
C constant =	147.208
Surface Area =	118.755 m ² /g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
2.97839e-01	38.2210	8.8796e+00	29.8134	116.8104

Cedido por Alexandra Soares

APÊNDICE E

CARACTERÍSTICAS DO CAULIM

Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
© 1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis

Operator: lida
Sample ID: hm96032010
Sample Desc:
Sample weight: 0.692 g
Outgas time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100
(ads/des)
Analysis Time: 126.3 min
Cell ID: 3

Report

Date: 2010/04/27
Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm96032010 Caulim Alexandra.qps
Comment:
Sample Volume: 0.266154 cc
Outgas Temp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec
(ads/des)
End of run: 2010/04/27 0:00:00
Operator:
Date: 4/27/2010
Sample Density: 2.6 g/CC
Equil timeout: 180/180 sec
(ads/des)
Instrument:: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/CC

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]
2.34124e-02	1.0821	1.7564e+00	2.18810e-01	1.5412	1.4372e+00
6.62292e-02	1.2861	5.8709e+00	2.80964e-01	1.6800	1.8609e+00
1.51551e-01	1.4136	1.0118e+00	3.00565e-01	1.7234	1.9951e+00

MBET summary

Slope =	655.357
Intercept =	2.055e+00
Correlation coefficient, r =	0.999990
C constant =	319.982
Surface Area =	5.297 m ² /g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc]	1/[W((Po/P) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
3.00565e-01	1.7234	1.9951e+02	663.7701	5.2466

Cedido por Alexandra Soares