

## AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DE DESREGULADORES ENDOCRINOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR CLARIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Diego R. S. Lima<sup>a</sup>, Robson J. C. F. Afonso<sup>a</sup>, Marcelo Libânio<sup>b</sup> e Sérgio F. de Aquino<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário S/N, Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 14/08/2013; aceito em 11/02/2014; publicado na web em 10/04/2014

EVALUATION OF REMOVAL OF PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTERS IN DRINKING WATER BY CLARIFICATION AT BENCH SCALE. In this work, the efficiency of clarification treatment (coagulation, flocculation and sedimentation) with polyaluminum chloride (PAC) and aluminum sulfate (SA) as coagulants was evaluated in the removal of 7 microcontaminants (diclofenac - DCF, sulfamethoxazole - SMX, ethinylestradiol - EE2, bisphenol-A - BPA, estradiol - E2, estrone - E1 and estriol - E3) in water of low and high turbidity. The clarification treatment led to poor removal rates (40% at most) for all microcontaminants except SMX which exhibited intermediate removal efficiency (67 to 70%). Overall, PAC application yielded better performance compared to SA.

Keywords: endocrine disruptors; pharmaceuticals; water treatment.

### INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos pode decorrer de diversas fontes poluidoras, comumente de origem antrópica, destacando-se o esgoto doméstico tratado ou *in natura*. A partir da década de 1970, iniciaram-se nos EUA os primeiros estudos visando à identificação de resíduos de medicamentos, cosméticos, entre outros produtos de uso pessoal, presentes nas águas residuárias. Sabe-se que alguns destes compostos, quando descartados nos corpos d'água, provocam efeitos de genotoxicidade, de perturbação endócrina e de aumento da resistência de bactérias patogênicas, características que lhes permitem integrar o grupo dos denominados microcontaminantes emergentes.

Tais compostos apresentam-se em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ) mas suficientes para provocar os mencionados efeitos adversos na biota aquática. Apesar de a relevância deste tipo de contaminação pela água de consumo ser controversa, comparada à advinda dos alimentos, bebidas e ar atmosférico,<sup>1</sup> esta perspectiva pode demandar técnicas de potabilização mais avançadas para a remoção desses microcontaminantes. O aumento da ocorrência destes compostos nos corpos d'água utilizados para o abastecimento público tem levantado questões sobre os seus reais impactos no ambiente e na saúde pública, uma vez que pouco se sabe sobre os efeitos de longo prazo do consumo de água contaminada, mesmo em baixas concentrações.<sup>2</sup> Concomitantemente, o acelerado avanço das técnicas analíticas atuais ampliou a detecção e a quantificação dessa variedade de contaminantes emergentes em amostras de efluentes industriais, de esgoto doméstico e de águas naturais (subterrâneas e superficiais) em diversas partes do mundo, aumentando a percepção do público sobre o problema.

As estações de tratamento de água no Brasil têm sido comumente projetadas para promover elevada remoção de material particulado e de microrganismos, com significativa predominância da tecnologia convencional de potabilização, compreendendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção. Confirma esta assertiva o último levantamento realizado pelo IBGE,

abarcando dados de 2008,<sup>3</sup> que apontou tais estações – também denominadas de ciclo completo – presentes em 2817 dos 5564 municípios do país. Partindo da premissa que há significativo percentual destes municípios com mais de uma unidade de potabilização, torna-se possível estimar como superior a 3000 o número de estações convencionais de tratamento de água atualmente em operação.

A despeito da perspectiva de remoção destes microcontaminantes por meio de técnicas avançadas de tratamento, tais como, adsorção em carvão ativado,<sup>4</sup> filtração em membrana,<sup>5</sup> ozonização<sup>6</sup> ou processos oxidativos avançados,<sup>7</sup> a salientada prevalência do tratamento convencional no país justifica a avaliação da eficiência da clarificação na remoção de tais compostos. Adicionalmente, verifica-se, também em nível internacional, pequeno número de pesquisas direcionadas à remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em águas naturais por meio somente da clarificação.<sup>8-11</sup>

A presença destes compostos em águas naturais tem sido reportada a partir do final da década de 1990, a despeito, conforme mencionado, que sua confirmação em águas residuárias date dos anos 1970. Quanto à presença dos fármacos nos recursos hídricos, os mais citados na literatura são os antibióticos, compostos biologicamente ativos que apresentam riscos potenciais para o ecossistema, podendo inclusive provocar diversos danos a médio e longo prazo a saúde humana.<sup>2</sup> Exemplo da presença desses compostos é destacado na literatura em que os autores detectaram o antibiótico sulfametoxazol em águas residuárias na ordem de concentração de  $480 \text{ ng L}^{-1}$  e  $246 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>12,13</sup>

Alguns estudos acerca da remoção de microcontaminantes por clarificação em águas naturais são encontrados na literatura.<sup>14,15</sup> Tais pesquisadores utilizaram sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e cloreto férrico como coagulantes primários e obtiveram baixas e medianas eficiências de remoção de estradiol, estrona, etinilestradiol e estriol. Choi *et al.*<sup>15</sup> demonstraram a baixa eficiência do tratamento convencional de água de alguns microcontaminantes como o nonilfenol ( $C_o = 4,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Bisfenol-A ( $C_o = 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), os quais foram removidos em plantas piloto e ensaios de bancada com eficiências inferiores a 7%, ocasião em que foram aplicados distintos coagulantes como o sulfato de alumínio ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), cloreto de polialumínio

\*e-mail: sergio@iceb.ufop.br

(45 mg L<sup>-1</sup>) e sulfato de ferro (45 mg L<sup>-1</sup>). Adams *et al.*<sup>16</sup> demonstraram que o tratamento convencional de água (associado à presença de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de cloro livre) utilizando sulfato de alumínio e de ferro como coagulantes resultaram em 50% de remoção de sulfametoxazol e trimetoprima de águas naturais e destiladas fortificadas (C<sub>0</sub> = 50 µg L<sup>-1</sup>).

No Brasil, os trabalhos pioneiros sobre a presença desses microcontaminantes remontam a Ternes.<sup>17</sup> Stumpf *et al.*<sup>18</sup> detectaram resíduos de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas residuárias brutas e tratadas, e águas de rio do estado do Rio de Janeiro. Tais pesquisadores monitoraram os desreguladores endócrinos estradiol e estrona, em concentrações da ordem de, respectivamente, 21 e 40 ng L<sup>-1</sup> no afluente à estação de tratamento de esgotos (ETE) da Penha na cidade do Rio de Janeiro. Nas amostras dos cursos d'água, ainda que em concentrações inferiores às encontradas nas águas residuárias, posição de relevo conferiu-se ao diclofenaco (~450 ng L<sup>-1</sup>) e ao bezafibrato (~200 ng L<sup>-1</sup>). Ainda em águas brasileiras, em 2006, Ghiselle<sup>19</sup> também monitorou alguns desreguladores endócrinos em cursos d'água na região de Campinas, identificando estradiol (1,8 a 6,0 µg L<sup>-1</sup>), etinilestradiol (1,3 a 3,5 µg L<sup>-1</sup>), nonilfenol (1,1 a 1,8 µg L<sup>-1</sup>) e de bisfenol-A (2,0 a 64,0 µg L<sup>-1</sup>) em elevadas concentrações.

A despeito de tais esforços, os estudos envolvendo a remoção destes microcontaminantes pelo tratamento convencional, em escala real ou de bancada, são ainda incipientes e comumente direcionados a apenas um contaminante. Pode-se mencionar pesquisa realizada em escala de bancada que apontou baixa remoção do etinilestradiol por clarificação em águas sintéticas com baixa (10,0 ± 0,5 uT) e alta turbidez (100 ± 5 uT). Neste estudo, avaliaram-se o sulfato de alumínio e o cloreto férrico como coagulantes primários e verificou-se baixo potencial de remoção deste microcontaminante (< 5%), para ambas as águas de estudo avaliadas, provavelmente devido à menor adsorção às partículas de argila.<sup>20</sup>

Diante do exposto, o objetivo principal da pesquisa consistiu em avaliar a remoção de sete microcontaminantes (sulfametoxazol, diclofenaco, bisfenol-A, etinilestradiol, estradiol, estrona e estriol) em águas naturais, por meio do tratamento por clarificação em escala de bancada com emprego, separadamente, de dois distintos coagulantes primários (cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio). Adicionalmente, objetivou-se avaliar a influência das características das águas naturais (elevada e baixa turbidez) de estudo na remoção dos mencionados microcontaminantes.

## METODOLOGIA

### Características das águas de estudo e do aparato experimental

Utilizaram-se duas águas naturais superficiais, com baixa e alta turbidez, cujas características principais estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características das águas de estudo Tipo I e Tipo II

Água de estudo	Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Cor Verdadeira (uH)	Condutividade (µS/cm)	Temp. (°C)	pH	Alcalinidade Total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )
Tipo I	193,4 ± 15,6	821,8 ± 24,0	10,1 ± 0,4	149,3 ± 4,4	22,0 ± 0,1	6,71 ± 0,01	20,2 ± 3,5
Tipo II	10,4 ± 0,3	131,0 ± 1,5	< LQ	98,6 ± 0,4	20,1 ± 0,1	7,08 ± 0,04	15,0 ± 0,6

LQ = limite de quantificação.

**Tabela 2.** Parâmetros hidráulicos utilizados nos experimentos para definição dos melhores cenários de coagulação

Coagulação		Floculação		Sedimentação
Tempo de mistura rápida (s)	Gradiente de mistura rápida (s <sup>-1</sup> )	Tempo de floculação (min)	Gradiente de floculação (s <sup>-1</sup> )	Velocidade de sedimentação (cm/min)
15	600 ± 20	20	35 ± 5	2,0

Após a coleta, as águas naturais de estudo foram armazenadas em reservatório de polietileno e submetidas à agitação para realização dos ensaios, visando a homogeneização da água bruta e das partículas suspensas (causadoras de turbidez). Os ensaios foram realizados em equipamento de *Jar Test*, marca Nova Ética, apto à dispersão simultânea dos coagulantes, à coleta simultânea de água decantada a 7,0 cm abaixo da lâmina d'água e a conferir gradientes de velocidade de 10 a 2000 s<sup>-1</sup> (Figura 1). Este equipamento simula com significativa fidedignidade as etapas de coagulação, floculação e sedimentação usuais na maioria das estações de tratamento de água.



**Figura 1.** Equipamento *Jar test* utilizado para simular o tratamento por clarificação

A determinação das características das águas naturais de estudo listadas na Tabela 1 realizou-se por meio de equipamentos de uso tradicional em tratamento de água – turbidímetro, colorímetro, entre outros – devidamente calibrados de acordo com as recomendações dos fabricantes.

Na quantificação dos microcontaminantes foi empregada a cromatografia líquida, uma das técnicas mais difundidas para a separação de compostos não voláteis, efetuando-se a devida separação de todos os microcontaminantes das amostras (nas águas brutas e tratadas), e a quantificação de cada um realizada por espectrometria de massas (HPLC-MS) como descrito adiante.

### Parâmetros hidráulicos e características dos coagulantes utilizados nos ensaios

Para definição das condições ótimas de coagulação (dose de coagulante e respectivo pH de coagulação), os parâmetros hidráulicos no equipamento de *Jar Test* foram mantidos inalterados, de acordo com as recomendações da NBR 12216.<sup>21</sup> Os mesmos estão listados na Tabela 2.

Durante a etapa de coagulação a NBR 12216 recomenda gradientes de velocidade para mistura rápida de 700 a 1100 s<sup>-1</sup>, com tempo de mistura não superior a 5 segundos, o que resulta em GT (gradiente × tempo de mistura) superior a 3500. Entretanto, devido às condições experimentais, a coagulação foi realizada com gradiente de mistura rápida de 600 s<sup>-1</sup> durante 15 segundos fornecendo um GT da ordem 9000. Tal valor é superior ao limite estabelecido pela Norma e garante total dispersão do coagulante na massa líquida.

Para realizar os testes aplicando o tratamento por clarificação foram avaliados, separadamente, como coagulantes primários o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), comercializado com o nome de Bausan F66L, e o cloreto de polialumínio 10/12 (Al<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub>Cl<sub>3</sub>), ambos da marca Bauminas. Esses coagulantes foram escolhidos devido à ampla utilização nas estações em todo Brasil (principalmente o sulfato de alumínio), aproximando, portanto, os resultados da pesquisa com o cenário real.

Já para a alteração dos valores de pH de coagulação, de acordo com a necessidade de cada ensaio, foi utilizado como alcalinizante o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) da marca Miika, comercializado com o nome de Geocálcio. Após cada ensaio de tratabilidade das águas naturais, as amostras foram então analisadas monitorando-se o pH de coagulação no medidor da marca *Tecnal* modelo TEC-5 e a turbidez remanescente no turbidímetro da marca *Hack* modelo 2100Q.

### Definição das condições ótimas de coagulação, floculação e sedimentação

Os ensaios experimentais iniciaram-se pela definição do melhor cenário (dose e respectivo pH de coagulação ótimos) para remoção de turbidez das duas águas de estudo para os dois coagulantes primários. Para tanto, nessa etapa foram variadas as doses dos coagulantes, bem como o pH de coagulação com e sem aplicação de alcalinizante. A partir da menor turbidez remanescente após a sedimentação, estabeleceram-se os melhores cenários de coagulação, utilizados posteriormente para otimização do tempo de floculação e da velocidade de sedimentação. Destaca-se que nessa primeira etapa não foram adicionados os microcontaminantes, cuja remoção somente foi avaliada após a otimização da clarificação para cada coagulante.

Determinado o melhor cenário para a coagulação para cada coagulante e água de estudo, foram realizados novos ensaios para determinar o melhor tempo de floculação. Nestes testes, variaram-se, apenas, os tempos de floculação entre 5 e 30 minutos, mantendo-se fixos todos os demais parâmetros dispostos na Tabela 3. Esses valores foram escolhidos também de acordo com a NBR 12216,<sup>21</sup> a qual se refere a tempos de floculação de 30 a 40 minutos para floculadores mecânicos e de 20 a 30 min para unidades hidráulicas.

Em seguida, para as condições ótimas de coagulação e o tempo otimizado de floculação para cada coagulante e água de estudo, foram realizados os testes de sedimentação variando-se apenas os tempos de sedimentação de 1 a 7 minutos - que convergem para velocidades de 1,0 a 7,0 cm/min, mantendo-se da mesma forma todos os demais parâmetros fixos (Tabela 3). Esta variação nos tempos de sedimentação fundamenta-se também nas recomendações da NBR 12216 que vincula as velocidades de sedimentação (de 1,74 a 2,80 cm min<sup>-1</sup>) à vazão afluente à estação de tratamento.<sup>21</sup> Com isso foram estabelecidos para ambas as águas de estudo o melhor cenário para clarificação em termos de menor turbidez remanescente para cada coagulante utilizado.

Por fim, cabe salientar que não há necessidade de otimização da mistura rápida - em termos de gradiente de velocidade e tempo de agitação -, pois no mecanismo de coagulação por varredura, predominante para estações convencionais de tratamento, as condições da mistura rápida apresentam relevância de menor magnitude. A

definição acurada da dose e do tipo de coagulante, e respectivo pH de coagulação comumente têm-se mostrado mais relevantes na posterior formação dos flocos.

### Ensaio de remoção dos microcontaminantes por clarificação

Após definição do melhor cenário para clarificação, foram adicionados às águas de estudo dois fármacos (sulfametoxazol e diclofenaco) e cinco desreguladores endócrinos (bisfenol-A, etinilestradiol, estradiol, estrona e estriol), tencionando-se obter concentrações da ordem de 10 µg L<sup>-1</sup>. Devido à maior complexidade de análise dos microcontaminantes pela utilização de águas naturais, decidiu-se coletar 12 amostras para cada água de estudo (Tipo I e Tipo II), resultando em total de 24 amostras para cada coagulante (quatro ensaios de *Jar Test*).

Por fim, vale ressaltar que para a realização dos ensaios nos quais foram introduzidos os microcontaminantes às águas de estudo, substituíram-se os jarros de plástico do equipamento de *Jar Test* por jarros de vidro. Isso foi feito devido aos resultados preliminares indicarem a adsorção dos compostos estudados às paredes dos recipientes originais do equipamento.

### Procedimentos de análise dos microcontaminantes

O preparo das amostras de água bruta e tratada para as análises cromatográficas visando a quantificação dos fármacos e desreguladores endócrinos foi realizado para amostras de volume de 500 mL. As amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro de porosidade de 1,6 µm e diâmetro de 47 mm (marca *Macherey-Nagel*, modelo GF-1) e em seguida submetidas ao procedimento de extração em fase sólida (SPE) em cartuchos Strata - X da *Phenomenex*. Tal procedimento foi realizado por meio de pressão positiva devido à pressurização com nitrogênio gasoso.

Após passar os 500 mL de amostra pelo cartucho, foi realizado o procedimento de eluição dos microcontaminantes da fase sólida. Cada cartucho era então eluído com 9 mL (3 × 3 mL) de acetato de etila (marca J. T. Backer®) em equipamento do tipo *manifold* sobre pressão negativa. A fração eluída era então coletada em frasco âmbar e posteriormente secos com fluxo de nitrogênio gasoso.

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

Para detecção e quantificação dos microcontaminantes escolhidos foi utilizado um sistema de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (Shimadzu®, modelo LC /IT/TOF), seguindo o método analítico desenvolvido e validado por Rodrigues.<sup>22</sup>

### Análises estatísticas

A fim de verificar diferenças estatísticas significativas entre as eficiências de remoção dos microcontaminantes estudados para os distintos coagulantes (SA e PAC) e águas utilizou-se o *software Statistica*®. Inicialmente, por meio do teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi possível observar se os resultados obtidos seguiram uma distribuição paramétrica ou não paramétrica. Quando os testes preliminares apontavam para uma distribuição paramétrica dos dados foi realizada a análise de variância ANOVA, com o teste de hipótese de Tuckey. Em contrapartida, para uma distribuição não paramétrica os dados foram submetidos aos testes de ANOVA Kruskal-Wallis, de Student-Newman e de Mann-Whitney. As comparações dos dados foram realizadas avaliando-se os p-valores obtidos. Para p-valor menor

**Tabela 3.** Condições otimizadas de coagulação, floculação e sedimentação para a Água Tipo I (Turbidez inicial: 193,4 ± 15,6 uT)

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

**Tabela 4.** Condições otimizadas de coagulação, floculação e sedimentação para a Água Tipo II (Turbidez inicial: 10,4 ± 0,3 uT)

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

que 0,05 a hipótese de igualdade entre os resultados comparados pode ser rejeitada com nível de confiança de 95%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Definição das condições ótimas de coagulação, floculação e sedimentação

Para a definição das condições ótimas de coagulação, realizaram-se aproximadamente 40 ensaios, perfazendo 240 resultados, contemplando as duas águas de estudo e os dois coagulantes primários. Conforme mencionado na Metodologia, estabelecidas as condições ótimas de coagulação, realizaram-se aproximadamente 20 ensaios para otimização da floculação e sedimentação. Os resultados desta etapa da pesquisa para ambas as águas de estudo estão apresentados na Tabela 3 (Água Tipo I) e Tabela 4 (Água Tipo II).

### Avaliação da remoção dos microcontaminantes

Utilizando-se as condições otimizadas, os ensaios de clarificação foram realizados com os sete microcontaminantes cujas concentrações iniciais e remanescentes foram adequadamente quantificadas pelo método de cromatografia acoplada à espectrometria de massas. Os resultados dos ensaios de clarificação para águas Tipo I e Tipo II, para ambos coagulantes, estão apresentados nas Figuras 2 e 3. Cabe novamente salientar que para cada microcontaminante foram

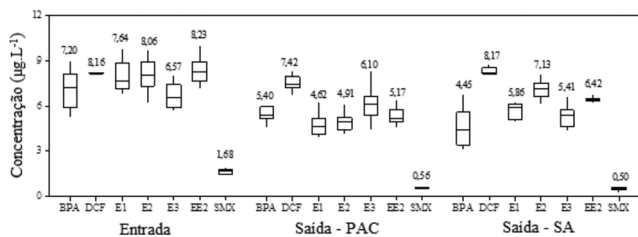
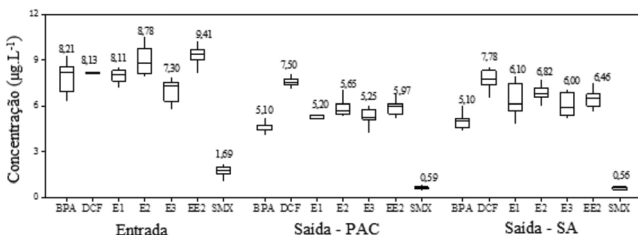
realizadas 12 quantificações, para idênticas condições de ensaio.

As comparações estatísticas entre os resultados de remoção dos microcontaminantes por ambos os coagulantes apresentados nas Figuras 2 e 3 subsidiaram a elaboração da Tabela 5. Nessa tabela são apresentados os p-valores calculados nos testes de hipótese aplicados. Dos resultados expressos nas Figuras 2 e 3, e das comparações estatísticas listadas na Tabela 5, depreende-se, no nível de significância de 95%, que:

- para água de baixa turbidez (Tipo II) a coagulação com cloreto de polialumínio mostrou-se mais eficiente na remoção de quatro dos sete microcontaminantes, quais sejam, estrona (E1), estradiol (E2), estriol (E3) e etinilestradiol (EE2). Para os demais microcontaminantes não há supremacia estatisticamente significativa entre os coagulantes utilizados para águas de baixa turbidez;
- para águas de elevada turbidez (Tipo I), verificou-se distinção na eficiência de remoção entre os dois coagulantes para todos microcontaminantes avaliados. Nestas circunstâncias, a preponderância do cloreto de polialumínio se manifestou na remoção de diclofenaco (DCF), estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2). Em contrapartida, o mesmo se deu para o sulfato de alumínio em relação aos microcontaminantes bisfenol-A (BPA), estriol (E3) e sulfametoxazol (SMX);
- especificamente no que tange ao desempenho dos coagulantes em relação às características das águas de estudo, o cloreto de polialumínio apresentou maior remoção estatisticamente significativa para águas de baixa turbidez (Tipo II) para dois microcontaminantes (bisfenol-A e estriol). O mesmo se deu para água de elevada turbidez na remoção do microcontaminante estrona;
- por fim, o emprego do sulfato de alumínio aponta para maior remoção de três microcontaminantes (diclofenaco, estrona e etinilestradiol) para águas de baixa turbidez.

Pode-se afirmar que a aplicação do PAC é mais satisfatória quando comparado ao uso do SA, levando em consideração o número de microcontaminantes removidos em ambas as águas. A aplicação do PAC mostrou-se mais vantajosa para a remoção dos microcontaminantes E1, E2 e EE2 em ambas as águas. Já o SA apresentou melhor desempenho para o E3, SMX e o BPA somente em águas de elevadas turbidez. As eficiências de remoção alcançadas para alguns microcontaminantes como o BPA (~30%) foram condizentes com os encontrados na literatura (~35%).<sup>15</sup> Tais autores só obtiveram elevados valores de eficiência de remoção (~98%) quando utilizaram oxidação com cloro concomitante ao tratamento por clarificação.

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

**Figura 2.** Resultados de remoção dos microcontaminantes para Água Tipo I utilizando-se sulfato**Figura 3.** Resultados de remoção dos microcontaminantes para Água Tipo II utilizando-se sulfato de alumínio (SA) e cloreto de polialumínio (PAC)



**Tabela 5.** Testes de hipótese para os ensaios de remoção dos microcontaminantes destacando as comparações com p-valor < 0,05

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

SA = Sulfato de Alumínio; PAC = Cloreto de Polialumínio. Os valores em destaque referem-se ao p-valor < 0,05, rejeitando a hipótese de igualdade dos valores medianos das concentrações.

Uma possível hipótese para explicar os maiores valores de eficiência de remoção para a maioria dos microcontaminantes estudados na presença do PAC é o mecanismo de formação dos flocos. Sabe-se que a eficiência da etapa de coagulação depende da formação de espécies carregadas positivamente. Tais espécies são responsáveis por promoverem a desestabilização das partículas garantindo a formação dos flocos.

Alguns autores afirmam que as espécies carregadas positivamente no meio, tais como  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ ;  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ;  $\text{Al}_3(\text{OH})_2^{5+}$  e  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  (ou “ $\text{Al}_{13}$ ”), são usualmente formadas durante o processo de hidrólise do sulfato de alumínio.<sup>23</sup> Entretanto, tais autores afirmam que o cloreto de polialumínio já contém espécies positivas altamente carregadas, tais como o “ $\text{Al}_{13}$ ”, em elevada concentração na forma de sal. Sendo assim não fica caracterizada sua dependência das reações de hidrólise, bastando sua dissociação em água. Os mesmos afirmam ainda que na presença de PAC a velocidade e o tamanho dos flocos são maiores que os observados quando do emprego do SA.

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

analisar os valores de ponto de carga zero - PCZ (Figura 4) dos lodos gerados por ambos os coagulantes.

Os valores de PCZ do lodo gerado (PCZ = 7,90 para PAC e PCZ = 7,75 para SA) foram superiores ao pH de coagulação, indicando que as cargas superficiais dos flocos de lodo nas condições de trabalho eram ligeiramente positivas. Como o pKa de cinco (E1, E2, E3, EE2 e BPA) dos sete microcontaminantes analisados apresentam valores superiores ao pH de coagulação,<sup>24</sup> os mesmos encontram-se predominantemente na forma molecular (não ionizada). Sendo assim, quaisquer possibilidades de interações eletrostáticas entre os desreguladores endócrinos e os lodos gerados ficam limitadas.

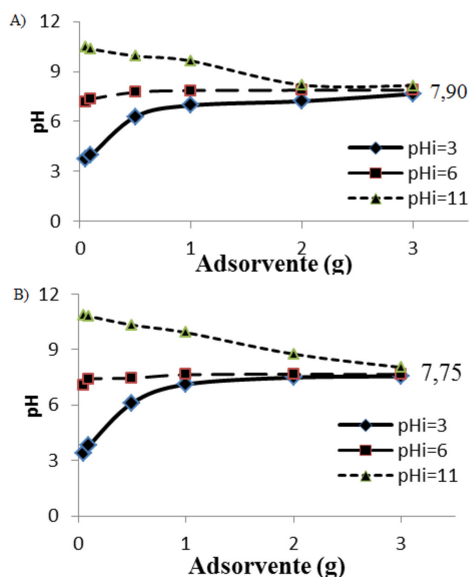
Já para dois dos fármacos estudados, SMX e DCF, os valores de pKa são inferiores ao pH de coagulação,<sup>24</sup> indicando que os mesmos tem caráter ácido e encontram-se na forma desprotonada, ou seja, apresentam carga negativa em solução. Tal comportamento fortalece a hipótese de interações eletrostáticas entre esses dois microcontaminantes e o lodo gerado na etapa de clarificação. A possível adsorção por interação eletrostática existente entre o SMX e os lodos gerados pode explicar os elevados valores de eficiência de remoção encontrados para esse microcontaminante. Seguindo este raciocínio seria coerente esperar elevados valores de eficiência de remoção para o DCF, o que não foi observado experimentalmente.

Uma explicação plausível para tal diferença na remoção destes dois fármacos pode residir na diferença de carga existente entre eles. É conhecido que o SMX contém dois hidrogênios ácidos, sendo o primeiro com  $\text{pKa}_1 = 1,6$  e o segundo com  $\text{pKa}_2 = 5,7$ , e que o DCF apresenta somente um hidrogênio ácido com  $\text{pKa} = 4,15$ .<sup>24</sup> Desta forma, no pH de coagulação (~ 7,0) o SMX apresenta duas cargas negativas, o que garante uma interação eletrostática mais efetiva com o lodo carregado positivamente. Já o DCF apresenta somente um hidrogênio ácido, com  $\text{pKa}_1 = 4,15$ , o que confere ao mesmo somente uma carga negativa no pH de coagulação. Essas diferenças possivelmente explicam a maior eficiência de remoção do SMX.

No caso dos hormônios (E1, E2, E3, EE2) e do bisfenol-A (BPA), moderadamente (10 a 40%) removidos na clarificação, pode-se hipotetizar que o mecanismo de remoção ocorreu devido à interações do tipo “ $\pi$  stacking” (empilhamento por interações pi) entre os anéis aromáticos - que têm caráter negativo devido à elevada densidade eletrônica no centro do anel - dos perturbadores endócrinos e o lodo carregado positivamente (devido às espécies hidrolisadas de alumínio). Tal mecanismo tem sido citado na literatura para explicar a remoção de benzeno, corantes e outras moléculas orgânicas aromáticas em argilas (ex. caulinita) e óxidos (ex. alumina) que contêm alumínio.<sup>25,26</sup>

## CONCLUSÃO

Através da otimização do tratamento por clarificação para remoção de turbidez foi possível concluir que a devida aplicação dos coagulantes testados - Cloreto de Polialumínio (PAC) e Sulfato de Alumínio (SA) - alcançaram valores de turbidez na água decantada



**Figura 4.** Curva de determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o lodo gerado pelo Cloreto de Polialumínio (A) e para o Sulfato de Alumínio (B)

próximos aos recomendados pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde, mesmo sem a etapa de filtração. Dentre os dois coagulantes estudados, o PAC se comportou melhor no tratamento, pois utilizou menores doses e tempos de floculação reduzidos quando comparado ao SA.

De forma geral a aplicação do PAC no tratamento por clarificação convencional demonstrou ser o coagulante mais eficiente na remoção dos microcontaminantes estudados. A aplicação desse coagulante mostrou ser significativamente mais eficiente na remoção de E1 (40%), E2 (39%) e EE2 (35%), independente das características das águas naturais estudadas. Hipotetiza-se que tal mecanismo de remoção deu-se por meio da interação do tipo “empilhamento  $\pi$ ”. A maior eficiência de remoção alcançada pelo tratamento por clarificação foi para o SMX, o qual teve uma eficiência de remoção de 71% quando aplicado o SA e 67% quando aplicado o PAC, possivelmente devido à interação eletrostática entre tal antibiótico e os lodos gerados.

De forma geral este trabalho confirma que o tratamento por clarificação tem baixa capacidade de remoção dos microcontaminantes estudados, exceção feita ao SMX, indicando a necessidade de se utilizar técnicas complementares de tratamento (Ex. carvão ativado, processos oxidativos) para remover fármacos e desreguladores endócrinos de águas destinadas ao abastecimento público.

## REFERÊNCIAS

1. Stanford, B. D.; Snyder, S. A.; Trenholm, R. A.; Holeady, J. C.; Vanderford, B. J.; *J. Am. Water Works Assoc.* **2010**, *102*, 55.
2. Bergman, A.; Heindel, J. J.; Jobling, S.; Kidd, K. A. E.; Zoeller, R. T.; *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals*; United Nations Environment Programme and World Health Organization -WHO, 2012.
3. <http://www.ibge.gov.br>, acessada em Março 2011.
4. Peres, M. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2011.
5. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 402.
6. Santos, E. P. C. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2011.
7. Tambosi, J. L.; Yamanaka, L. Y.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M.; Schoreder, H. F.; *Quim. Nova*, **2010**, *33*, 411.
8. AL-Odaini, N. A.; Zakaria, M. P.; Yaziz, M. I.; Surif, S. & Mahfoudh Abdulghani; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2013**, *93*, 245.
9. Onesios, K. M.; Yu, J. T.; Bouwer, E. J.; *Biodegradation* **2009**, *20*, 441.
10. Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S. A.; Wert, E.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6649.
11. Ternes, T.A.; Joss, A.; *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*, IWA Publishing: London, 2006.
12. Boyd, G. R.; Palmeri, J. M.; Zhang, S.; Grimm, D. A.; *Sci. Total Environ.* **2004**, *333*, 137.
13. Zuccato, E.; Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Melis, M.; Fanelli, R.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*, 1042.
14. Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S. A.; Wert, E.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6649.
15. Choi, K. J.; Kim, S. G.; Kim, C. W.; Park, J. K.; *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23*, 399.
16. Adams, C.; Wang, Y.; Loftin, K.; Meyer, M.; *J. Environ. Eng.* **2002**, *128*, 253.
17. Ternes, T.A.; *Water Research* **1998**, *32*, 3245.
18. Stumpf, M.; Ternes, T.; Wilken, R. D.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 135.
19. Ghiselli, G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
20. Bianchetti, F. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil 2008.
21. ABNT – Projeto de Estação de Tratamento de Águas para Abastecimento Público, NBR 12216, Rio de Janeiro: ABNT 1992.
22. Rodrigues, K. L. T.; *Dissertação De Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2012.
23. Zouboulis, A.; Traskas, G.; Samaras, P.; *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 1507.
24. <http://toxnet.nlm.nih.gov>, acessada em Março 2012.
25. Harris, R. G.; Wells, J. D.; Johnson, B. B.; *Colloids Surf., A* **2001**, *180*, 131.
26. Yang, R. T.; *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley & Sons, Inc.: New York, 2003.