UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO

# Remoção dos interferentes endócrinos 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público

**Mariana Rodrigues Peres**

**Campinas**
**2011**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

# Mariana Rodrigues Peres

# Remoção dos interferentes endócrinos 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**Orientador: Ricardo de Lima Isaac**

**Campinas**
**2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA
BAE - UNICAMP

Peres, Mariana Rodrigues
P415r Remoção dos interferentes endócrinos 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público / Mariana Rodrigues Peres. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Ricardo de Lima Isaac.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Interferentes endócrinos. 2. Água - Estação de tratamento. 3. Água - Qualidade. 4. Água - Purificação - Adsorção. I. Isaac, Ricardo de Lima. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Adsorption of the endocrine disruptors 17α-ethinylestradiol, 17β-estradiol and 4-nonylphenol by powdered activated carbon in drinking water
Palavras-chave em Inglês: Endocrine disrupting chemicals, Water treatment plant, Water quality, Water - Purification - Adsorption
Área de concentração: Saneamento e Ambiente
Titulação: Mestre em Engenharia Civil
Banca examinadora: Alexandre Nunes Ponezi, Valter Lúcio de Pádua
Data da defesa: 30-08-2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

## Mariana Rodrigues Peres

# Remoção dos interferentes endócrinos 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público.

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac
UNICAMP

Prof. Dr. Alexandre Nunes Ponezi
UNICAMP

Prof. Dr. Valter Lúcio de Pádua
UFMG

Campinas, 30 de Agosto de 2011

# Dedicatória

***Aos meus amados pais, Reginaldo e Roseli e minhas queridas irmãs, Polyana e Luana, dedico este trabalho.***

# AGRADECIMENTO

A Deus pela oportunidade de conhecer e poder conviver com pessoas admiráveis;

Ao Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac, pelos momentos de orientação e pela confiança depositada;

A Adilson Sartoratto, que tão gentilmente cedeu seu tempo, conhecimento e laboratório para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Alexandre Nunes Ponezi, pelo apoio e por intermediar a parceria com o CPQBA;

Aos professores José Roberto Guimarães e Bruno Coraucci Filho, pelos inúmeros empréstimos de materiais de laboratório;

À Eleonilce Rosa Gerolin, pelo apoio, pelas dicas da metodologia e pelo empréstimo do aparato de extração;

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento e do Laboratório de Protótipos, pela ajuda prestada;

Aos alunos de iniciação científica, Jackeline e Rafael, pela ajuda e companhia durante os longos períodos no laboratório;

À SANASA, pelo fornecimento do carvão ativado em pó utilizado na pesquisa;

À Izabela, por todo seu otimismo, apoio e amizade;

Ao Fábio, pelo companheirismo e incentivo;

À CAPES, pela bolsa concedida;

E a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

**“A mente que se abre a uma nova idéia jamais**

**voltará ao seu tamanho original”**

*Albert Einstein*

# RESUMO

PERES, Mariana Rodrigues. **Remoção dos interferentes endócrinos 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público.** Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2011. 150p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2011.

Nas últimas décadas, verifica-se um crescente interesse científico a respeito dos potenciais adversos associados à exposição humana e animal aos interferentes endócrinos. A ocorrência de interferentes endócrinos em efluente de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e em águas superficiais constitui um crescente interesse científico devido à probabilidade de que esses micropoluentes não sejam removidos nos processos físico-químicos empregados em Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional. A adsorção em carvão ativado tem sido apontada com uma opção para a remoção de interferentes endócrinos em ETA. O presente trabalho avaliou a adsorção do estrógeno natural 17β-estradiol (E2), do estrógeno sintético 17α-etinilestradiol (EE2) e do xenoestrogênio 4-nonilfenol (NP) por carvão ativado em pó (CAP) em água deionizada e água bruta do rio Atibaia. Os procedimentos analíticos empregados foram extração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa acoplada a detector de massas (CG-EM). O modelo de Freundlich foi o que melhor representou a adsorção dos compostos nos carvões ativados usualmente aplicados nas estações de tratamento de água de Campinas-SP. Em água deionizada, a remoção mais significante dos compostos foi observada na dosagem de CAP equivalente a 15 mg/L, alcançando níveis de remoção da ordem de 95%. Os resultados obtidos nos ensaios com água bruta demonstraram que a dosagem de 10 mg/L apresenta eficiência superior a 77% na remoção dos interferentes endócrinos da água do manancial. Observou-se que o CAP

com número de iodo superior a 800 mg/g apresentou, de modo geral, as melhores eficiências de remoção, favorecendo a adsorção dos compostos nos microporos do carvão. Considera-se que, embora ainda não exista legislação em vigor no Brasil que limite a presença desses micropoluentes na água de abastecimento público, recomenda-se que a adição de CAP seja realizada pelo princípio da precaução.

**Palavras-chave:** interferentes endócrinos, estação de tratamento de água, qualidade da água, adsorção, carvão ativado em pó.

# ABSTRACT

PERES, Mariana Rodrigues. **Adsorption of the endocrine disruptors 17α-ethinylestradiol, 17β-estradiol and 4-nonylphenol by powdered activated carbon in drinking water.** Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2011. 150p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2011.

In the last decades, a growing scientific concern has been raised over the potential adverse effects associates to human and animal exposure to endocrine disrupting chemicals (EDC). The occurrence of these compounds in wastewater treatment plant (WWTP) effluent and surface waters has been an interesting research field due to the probability of these micropollutants to break through water treatment plant (WTP). Adsorption on activated carbon has been recognized as an option for the removal of EDC. Present paper evaluated the adsorption of the natural estrogen 17β-estradiol (E2), the synthetic estrogen 17α-ethinylestradiol (EE2) and the xenostrogen 4-nonylphenol (NP) by powdered activated carbon (PAC) in ultra-pure water and raw water from Atibaia River, at Campinas City, São Paulo State, Brazil. The analytic technique used was solid phase extraction (SPE) and gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS). Freundlich's model resulted more adequate to describe the adsorption of the compounds on PAC usually applied at local WTP. In ultra-pure water it was observed more significant removal for dosages equal to 15 mg PAC/L, reaching 95% of removal. The results obtained for raw water showed that 10 mg/L PAC dosage promotes a removal of the endocrine disruptor from river water higher than 77%. It was observed that PAC with iodine number greater than 800 mg/g presented, in general, the highest removal efficiencies, supporting the adsorption of compounds in the activated carbon

micropores. Although there is no current legislation in Brazil that regulates the presence of these micropollutants at water supply systems, the addition of PAC must be performed by the precautionary principle.

**Keywords:** endocrine disrupting chemicals, water treatment plant, water quality, adsorption, powdered activated carbon

## LISTA DE FIGURAS

**Página**


| | | |
|---|---|---|
| Figura 3.1 | Distribuição das glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano..... | 26 |
| Figura 3.2 | Etapas do tratamento convencional de água em ETA..... | 49 |
| Figura 3.3 | Esquema da etapa de carbonização na fabricação do carvão ativado..... | 51 |
| Figura 3.4 | Esquema da etapa de ativação física (parte a) e química (parte b) na fabricação do carvão ativado..... | 52 |
| Figura 3.5 | Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros..... | 53 |
| Figura 3.6 | Isotermas de Freundlich (a) normal e (b) linearizada..... | 57 |
| Figura 3.7 | Isotermas de Langmuir (a) normal e (b) linearizada..... | 58 |
| Figura 3.8 | Esquemas de Isotermas de Freundlich..... | 59 |
| Figura 3.9 | Possíveis locais de aplicação de CAP no tratamento de água..... | 64 |
| Figura 3.10 | Etapas do método de extração em fase sólida..... | 66 |
| Figura 3.11 | Esquema de um cromatógrafo a gás, composto por uma fonte de gás, injetor, coluna, forno, detector e registrador de dados..... | 69 |
| Figura 3.12 | Esquema de um equipamento CG-EM. 1: injetor; 2: coluna; 3: detector convencional (opcional); 4: forno; 5: interface; 6: câmara de ionização; 7: analisador de massas; 8: sistema de vácuo; 9: sistema para detecção; 10: sistema para controle do equipamento, registro e tratamento dos dados..... | 74 |
| Figura 4.1 | Chegada da água no laboratório das ETA 3 e 4..... | 87 |
| Figura 4.2 | Coleta da água bruta no laboratório das ETA 3 e 4..... | 88 |
| Figura 4.3 | Gradiente de velocidade em função da rotação do agitador..... | 91 |
| Figura 4.4 | Adição de CAP em soluções fortificadas (a) e detalhe da solução contendo CAP (b)..... | 93 |
| Figura 4.5 | Sistema de filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose 0,45 µm..... | 93 |
| Figura 4.6 | Sistema utilizado para concentração da amostra (a) e em destaque (b), os cartuchos utilizados nesta etapa..... | 94 |
| Figura 4.7 | Sistema utilizado para extração dos interferentes endócrinos (parte a) e sistema rotaevaporador utilizado para evaporação do metanol (parte b)..... | 95 |
| Figura 4.8 | Cromatógrafo a Gás modelo HP-6890 e Detector Seletivo de | |

| | | |
|---|---|---|
| | Massas HP- 5975 instalado no CPQBA..... | 96 |
| Figura 4.9 | Cromatograma da solução padrão de 42,4 µg/mL, destacando os tempos de retenção para cada composto. 4-nonilfenol ($t_R$ = 16,547 min), DBF ($t_R$ = 17,464 min), 17β-estradiol ($t_R$ = 23,424 min) e 17α-etinilestradiol ($t_R$ = 23,975 min)..... | 98 |
| Figura 4.10 | Jar-test carregado com água bruta (parte a) e o momento imediato à adição do CAP nas amostras (parte b)..... | 102 |
| Figura 4.11 | Sequência de membranas usadas na filtração: (a) papel de filtro, (b) membrana de fibra de vidro e (c) membrana de acetato de celulose..... | 102 |
| Figura 5.1 | Gráfico de linearidade para o 4-nonilfenol..... | 106 |
| Figura 5.2 | Gráfico de linearidade para o 17β-estradiol..... | 106 |
| Figura 5.3 | Gráfico de linearidade para o 17α-etinilestradiol..... | 107 |
| Figura 5.4 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 4-nonilfenol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)..... | 112 |
| Figura 5.5 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17β-estradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)..... | 113 |
| Figura 5.6 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)..... | 114 |
| Figura 5.7 | Isotermas de Langmuir (parte a) e Freundlich (parte b) para o 4-nonilfenol com CAP A..... | 117 |
| Figura 5.8 | Isoterma de Freundlich para o 4-nonilfenol com CAP B..... | 118 |
| Figura 5.9 | Isotermas de Freundlich para o 17β-estradiol com CAP A (parte a) e CAP B (parte b)..... | 119 |
| Figura 5.10 | Isotermas de Freundlich para o 17α-etinilestradiol com CAP A (parte a) e CAP B (parte B)..... | 120 |
| Figura 5.11 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 4-nonilfenol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... | 127 |
| Figura 5.12 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17β-estradiol em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... | 128 |
| Figura 5.13 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... | 129 |
| Figura 5.14 | Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP B em água deionizada e bruta ($C_0$=20 µg/L)..... | 131 |

# LISTA DE TABELAS

**Página**


| | | |
|---|---|---|
| Tabela 3.1 | Interferentes endócrinos mais comumente utilizados pelo homem... | 29 |
| Tabela 3.2 | Algumas substâncias consideradas como interferentes endócrinos e seus efeitos em humanos..... | 31 |
| Tabela 3.3 | Ocorrência de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e interferentes endócrinos verificada por GHISELLI (2006)..... | 38 |
| Tabela 3.4 | Ocorrência de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e interferentes endócrinos verificada por RAIMUNDO (2007)..... | 39 |
| Tabela 3.5 | Características do 17-β-estradiol..... | 44 |
| Tabela 3.6 | Características do 17α-etinilestradiol..... | 46 |
| Tabela 3.7 | Características do 4-nonilfenol..... | 47 |
| Tabela 4.1 | Resultados analíticos das principais características dos CAP A e B | 86 |
| Tabela 4.2 | Condições experimentais aplicadas na cromatografia gasosa..... | 97 |
| Tabela 5.1 | Equações das retas, coeficientes de correlação e resíduos das curvas do estudo de linearidade..... | 107 |
| Tabela 5.2 | Média, desvio padrão (S) e desvio padrão relativo (Sr) para os analitos na concentração de 16,96 µg/mL..... | 108 |
| Tabela 5.3 | Exatidão do método analítico para os analitos na concentração de 16,96 µg/mL ..... | 108 |
| Tabela 5.4 | Limites de Detecção e Quantificação para os compostos analisados..... | 109 |
| Tabela 5.5 | Porcentagem de recuperação do método analítico para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol..... | 110 |
| Tabela 5.6 | Concentração residual e porcentagem de remoção de 4-nonilfenol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)..... | 111 |
| Tabela 5.7 | Concentração residual e porcentagem de remoção de 17β-estradiol para CAP B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)..... | 112 |
| Tabela 5.8 | Concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L). | 113 |
| Tabela 5.9 | Dados para construção das isotermas de Langmuir e Freundlich para 4-nonilfenol com CAP A..... | 116 |
| Tabela 5.10 | Dados para construção da isoterma de Freundlich para 4-nonilfenol com CAP B..... | 117 |

Tabela 5.11 Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17β-estradiol com CAP A..... 118
Tabela 5.12 Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17β-estradiol com CAP B..... 119
Tabela 5.13 Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17α-etinilestradiol com CAP A..... 120
Tabela 5.14 Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17α-etinilestradiol com CAP B..... 120
Tabela 5.15 Equação de Freundlich linearizada, $R^2$ e parâmetros K, n e $q_{e\ max}$ para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol com CAP A ou B..... 122
Tabela 5.16 Dosagem mínima de CAP A e CAP B para redução de 20 para 2 µg/L e 2 para 0,2 µg/L de 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol..... 123
Tabela 5.17 Concentração residual e porcentagem de remoção de 4-nonilfenol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... 126
Tabela 5.18 Concentração residual e porcentagem de remoção de 17β-estradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... 127
Tabela 5.19 Concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... 129
Tabela 5.20 Comparação da concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP B em água deionizada e água bruta ($C_0$=20 µg/L)..... 131

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**APEOn:** Alquilfenóis polietoxilados
**ASTM**: *American Society for Testing and Materials*
**CAP:** Carvão ativado em pó
**CAPES:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
**CG:** Cromatografia gasosa
**CG-EM:** Cromatografia gasosa acoplada a detector de massas
**CPQBA:** Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas
**DBF:** Dibutilftalato
**DDT**: Diclorodifeniltricloroetano
**DES:** Dietilestilbestrol
**E2:** 17β-estradiol
**EDC:** *Endocrine disrupting chemical*
**EE2:** 17α-etinilestradiol; *17α-ethinylestradiol*
**EM:** Espectrometria de massas
**ETA:** Estação de tratamento de água
**ETE:** Estação de tratamento de esgoto
**GC-MS:** *Gas chromatography tandem mass spectrometry*
**LD:** Limite de detecção
**LQ:** Limite de quantificação
**NP:** 4-nonilfenol; *4-nonylphenol*
**NWQL:** *National Water Quality Laboratory*
**PAC:** *Powdered activated carbon*
**SANASA:** Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A
**SPE:** *Solid phase extraction*
**USEPA:** *United States Environmental Protection Agency*
**USGS:** *United States Geological Survey*
**WTP:** *Water treatment plant*
**WWTP:** *Wastewater treatment plant*

# SUMÁRIO

**Página**


**1 INTRODUÇÃO**..... 19

**2 OBJETIVOS**..... 23

**3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**..... 25

**3.1 A OCORRÊNCIA E A ATUAÇÃO DOS INTERFERENTES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE**..... 25

**3.2 CARACTERÍSTICAS DOS INTERFERENTES ENDÓCRINOS SELECIONADOS PARA ESSE TRABALHO**..... 43

3.2.1 Hormônios..... 44

3.2.2 Nonilfenol..... 46

**3.3 REMOÇÃO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ**..... 49

3.3.1 O carvão ativado e suas características..... 50

3.3.2 O fenômeno da adsorção..... 54

3.3.3 Adsorção em carvão ativado em pó..... 62

**3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS**..... 65

3.4.1 Método de extração em fase sólida..... 65

3.4.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas..... 67

**3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO**..... 76

3.5.1 Seletividade..... 77

3.5.2 Linearidade e faixa linear..... 78

3.5.3 Precisão..... 79

3.5.4 Exatidão..... 80
3.5.5 Limite de detecção e limite de quantificação..... 80

**4 MATERIAL E MÉTODOS**..... 83
**4.1 MATERIAL**..... 83
**4.2 MÉTODOS**..... 84
4.2.1 Desenvolvimento da pesquisa..... 84
4.2.1.1 Locais do desenvolvimento da pesquisa..... 84
4.2.1.2 Seleção dos tipos de carvão ativado em pó..... 85
4.2.1.3 Fonte, coleta e armazenamento da água bruta..... 87
4.2.2 Estratégia experimental..... 88
4.2.2.1 Preparação das soluções padrão e construção da curva de calibração..... 88
4.2.2.2 Validação do método analítico..... 89
4.2.2.2.1 Linearidade e faixa linear..... 89
4.2.2.2.2 Precisão..... 90
4.2.2.2.3 Exatidão..... 90
4.2.2.2.4 Limite de detecção e Limite de quantificação..... 90
4.2.2.3 Ensaios de adsorção em carvão ativado em pó..... 90
4.2.2.3.1 Extração em Fase Sólida..... 93
4.2.2.3.2 Quantificação por CG/EM..... 95
4.2.2.3.3 Construção das Isotermas de Adsorção..... 98
4.2.2.3.4 Testes de Recuperação..... 99
4.2.2.4 Ensaios de tratabilidade..... 99
4.2.2.4.1 Caracterização físico-química da água bruta..... 99
4.2.2.4.1.1 pH..... 100
4.2.2.4.1.2 Turbidez..... 100
4.2.2.4.1.3 Demanda Química de Oxigênio..... 100
4.2.2.4.1.4 Carbono Orgânico Total..... 101
4.2.2.4.2 Ensaios de adsorção em água bruta..... 101

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 105
**5.1 VALIDAÇÃO**..... 105
5.1.1 Estudo da linearidade..... 105

5.1.2 Estudo da Precisão..... 107
5.1.3 Estudo da Exatidão..... 108
5.1.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação..... 109
**5.2 TESTES DE RECUPERAÇÃO**..... 109
**5.3 ADSORÇÃO EM ÁGUA DEIONIZADA**..... 110
**5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO**..... 116
**5.5 TESTES DE TRATABILIDADE**..... 124
5.5.1 Caracterização da água bruta..... 124
5.5.1.1 pH..... 124
5.5.1.2 Turbidez..... 125
5.5.1.3 Demanda Química de Oxigênio..... 125
5.5.1.4 Carbono Orgânico Dissolvido..... 125
5.5.2 Adsorção em água bruta..... 126
5.5.2.1 Adsorção em água deionizada *versus* água bruta..... 131
**6 CONCLUSÕES**..... 135
**7 RECOMENDAÇÕES**..... 137
**8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**..... 139

# 1 INTRODUÇÃO

Pesquisadores do mundo todo têm se concentrado em estudar compostos orgânicos ainda não integrados à legislação, tais como fármacos, hormônios naturais e sintéticos e produtos de higiene pessoal que demonstram potencial para interferir e alterar o sistema endócrino dos seres vivos. Esses compostos são chamados de interferentes endócrinos e mesmo se apresentando em concentrações bastante baixas, podem ser cumulativos e apresentar efeito crônico, com potencial mutagênico, teratogênico e até mesmo carcinogênico (ALVES *et al.*, 2007)

O marco de uma repercussão planetária para a consciência ecológica foi a publicação do livro Primavera Silenciosa (*Silent Spring*) de Rachel Carson em 1962. Carson advertiu sobre os perigos representados pelo uso de agrotóxicos sintéticos, descrevendo a forma como esses agentes químicos persistentes estavam contaminando a natureza e se acumulando no corpo humano, dando ênfase à questão do câncer e às mutações genéticas causadas pelos agrotóxicos. Primavera Silenciosa levou à proibição do uso de DDT (diclorodifeniltricloroetano) e outros pesticidas nos Estados Unidos e inspirou a criação da Agência de Proteção Ambiental norte-americana (USEPA, United States Environmental Protection Agency) (COLBORN *et al.*, 1997; SANTAMARTA, 2001; BILA e DEZOTTI, 2007).

Durante as décadas de 70 e 80, pressupunha-se que estabelecer níveis de agentes químicos com base no perigo de câncer protegeria seres vivos, retardando a investigação de outros perigos que talvez se provassem importantes não apenas para a saúde de indivíduos, mas para o bem-estar de toda a sociedade, como a ação de agentes químicos que alteram o sistema endócrino. Advertências vindas do ambiente

silvestre e dos animais de laboratório mostraram, então, que alguns compostos tinham a capacidade de mimetizar hormônios ativos, causando danos ao sistema reprodutor, alterando o sistema nervoso e o cérebro e comprometendo o sistema imunológico.

Animais contaminados por esses agentes químicos mostraram várias anomalias comportamentais, indo desde o acasalamento aberrante até o descaso crescente por parte dos pais em relação aos próprios ninhos. Os primeiros impactos observados incluíam disfunções da tireóide em aves e peixes; diminuição da fertilidade entre aves, peixes, moluscos e mamíferos; queda da produção de filhotes entre aves, peixes e tartarugas; deformações congênitas grosseiras em aves, peixes e mamíferos; anomalias comportamentais entre pássaros; desmasculinização e feminilização entre aves, peixes, mamíferos; e o comprometimento do sistema imunológico de pássaros e mamíferos (COLBORN *et al*., 1997). Uma descrição ampla de pesquisas realizadas sobre compostos que alteram as mensagens hormonais pode ser visualizada no livro O Futuro Roubado. Lançado em 1997 por COLBORN et al., dá continuidade aos pensamentos lançados por Rachel Carson.

Os seres humanos também foram atingidos por compostos dessa natureza. O dietilestilbestrol (DES), um agente químico terapêutico sintético, tem efeitos estrogênicos: fetos quando expostos ao DES no útero sofrem anomalias congênitas no sistema reprodutivo e apresentam redução da fertilidade. Os efeitos observados em fetos expostos ao DES em útero são comparáveis àqueles observados em animais silvestres contaminados, ou em animais de laboratório, sugerindo que seres humanos podem sofrer os problemas que afetam os animais silvestres. A descoberta da associação do DES a alterações do sistema reprodutor é um marco na história da medicina (ALVES et al., 2007; COLBORN et al. , 1997).

O controle de compostos orgânicos potencialmente nocivos à saúde humana passou a ser acrescentado aos objetivos do tratamento de água para fins de abastecimento público especialmente a partir das duas últimas décadas do século passado, quando o desenvolvimento agrícola e industrial provocou uma intensa

produção e uso de novas substâncias químicas, dentre as quais os agrotóxicos, fármacos e hormônios sintéticos, implicando na necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento mais específicas e complexas (GEROLIN, 2008).

O estrogênio natural 17β-estradiol, o estrogênio sintético 17α-etinilestradiol e o xenoestrogênio 4-nonilfenol recebem uma atenção especial, pois são os interferentes endócrinos que mais se destacam do ponto de vista de qualidade de água e saúde pública, seja devido à elevada estrogenicidade, às concentrações e grande frequência de detecção no meio aquático, ou às múltiplas fontes de contaminação (MIERZWA *et al.*, 2009). Esses compostos são excretados contínua e diariamente no esgoto e como não são completamente removidos nas ETE, são lançados nos sistemas aquáticos e podem ser encontrados nas águas superficiais, muitas vezes usadas como suprimento de água potável (BILA e DEZOTTI, 2007). Como os processos convencionais de tratamento de água não removem totalmente esses micropoluentes, um perigo constante é imposto aos seres humanos e às espécies animais. Na região de Campinas, três estudos publicados em anos anteriores (GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007; GEROLIN, 2008) confirmaram a presença desta classe de compostos, bem como a baixa eficiência de remoção, tanto em estações de tratamento de esgoto quanto em estações de tratamento de água.

Como as tecnologias convencionais de tratamento de água e esgoto não apresentam, por si só, eficiência na remoção desses compostos, houve necessidade do desenvolvimento e emprego de outras técnicas de tratamento, tais como a adsorção em carvão ativado, a ozonização e de processos de separação por membrana. O estudo da qualidade da água é fundamental para manter a saúde e boa qualidade de vida do homem. Por esta razão, investigar a presença e a eficiência de remoção dessas sustâncias em ETA é uma necessidade urgente.

# 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo geral investigar a remoção por adsorção em carvão ativado em pó (CAP) dos seguintes interferentes endócrinos: hormônio natural 17β-estradiol (E2), hormônio sintético 17α-etinilestradiol (EE2) e xenoestrogênio 4-nonilfenol (NP).

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar, em escala de laboratório, as isotermas de adsorção dos compostos citados para dois tipos de carvão ativado em pó usualmente empregado nas estações de tratamento de água de Campinas;

- Obter, utilizando-se de ensaios de jarros, a eficiência da adsorção em carvão ativado em pó, evidenciando o tipo de CAP que apresenta a melhor capacidade de remoção dos interferentes endócrinos da água;

- Investigar a interferência da matéria orgânica presente na água do rio Atibaia, no ponto de captação de Campinas, no processo de remoção dos contaminantes orgânicos por adsorção em carvão ativado em pó.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1 A OCORRÊNCIA E A ATUAÇÃO DOS INTERFERENTES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE

A literatura chama os agentes químicos que alteram o sistema endócrino de interferentes endócrinos (do inglês EDC, *endocrine disrupting chemicals*). Os EDC originalmente foram relacionados com substâncias que mimetizam a ação dos estrogênios naturais. Porém, com a descoberta de outros mecanismos de ação, gerou-se uma confusão na nomenclatura. Com isso, a comunidade científica ainda não entrou em consenso sobre qual a nomenclatura correta que deve ser empregada para essa classe de substâncias, no que se refere a todos os seus efeitos causados (BILA e DEZOTTI, 2007). O termo pode ainda ser traduzido por desreguladores, disruptores, moduladores ou perturbadores endócrinos (CEBALLOS *et al*., 2009).

O Programa Internacional de Segurança Química e o Comitê Consultivo para Triagem e Testes de Interferentes Endócrinos da USEPA, propuseram a seguinte definição de interferente endócrino: “interferente endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera a função do sistema endócrino, causando efeitos adversos em nível de um único organismo, de sua descendência ou populações de organismos, com base em princípios científicos, dados, evidências e no princípio da precaução” (BRICIU *et al*., 2009).

O sistema endócrino humano é um sistema de comunicação formado por um conjunto de glândulas responsáveis pela secreção de substâncias químicas reguladoras no sangue, denominadas hormônios. Através dos hormônios, o sistema endócrino promove uma delicada integração entre diferentes tecidos do corpo humano, sendo responsável por regular o crescimento e o desenvolvimento, o metabolismo corporal, a reprodução, as características sexuais, o sono, a sede, a fome e a imunidade (FERNANDES, 2007; GEROLIN, 2008). A espécie humana possui diversas glândulas endócrinas, algumas delas responsáveis pela produção de mais de um tipo de hormônio, que incluem a hipófise pituitária, a tireóide, as paratireóides, as adrenais (ou supra-renais), as gônadas (testículos e ovários) e o pâncreas. A Figura 3.1 ilustra a distribuição das diversas glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano.

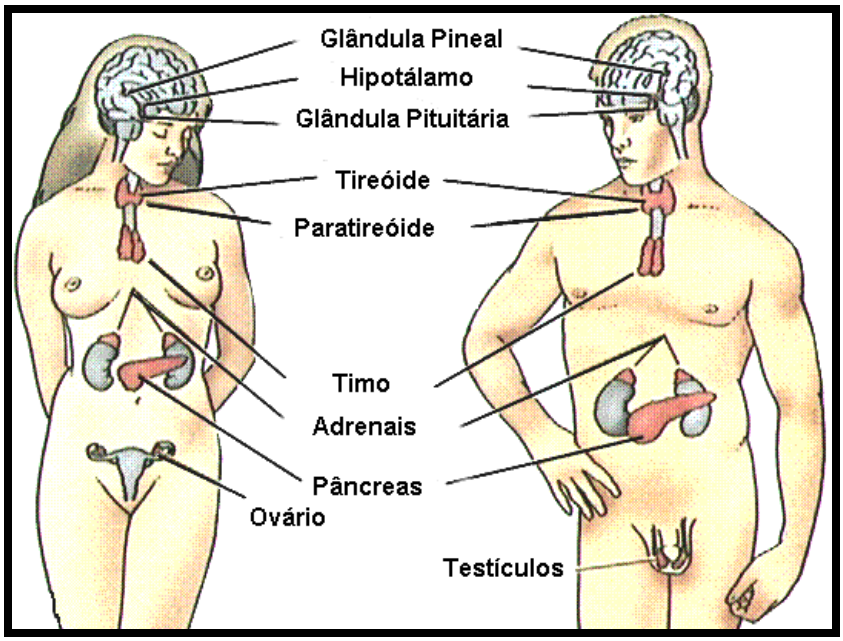



Figura 3.1: Distribuição das glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano.
Fonte: Adaptado de SODRÉ *et al.*, 2007.

Os hormônios são, em sua maioria, proteínas compostas de cadeias de aminoácidos de comprimento variável. Outros são esteróides, substâncias gordurosas derivadas do colesterol. Quantidades muito pequenas de hormônios podem

desencadear respostas muito grandes no organismo, revelando sua elevada potência de ação. Cada hormônio atua apenas sobre alguns tipos de células, denominadas células-alvo. Essas células possuem na membrana ou no citoplasma, proteínas denominadas receptores hormonais capazes de se combinar com as moléculas do hormônio. É apenas quando a combinação correta ocorre que as células-alvo exibem as respostas características da ação hormonal. A ligação de um hormônio a um receptor acelera, reduz ou altera a função celular. No entanto, os receptores não se ligam exclusivamente aos hormônios, sendo capazes de interagir com outras moléculas presentes na corrente sanguínea. É deste modo que os problemas relacionados ao sistema endócrino começam (SODRÉ *et al*., 2007). Uma exposição completa do sistema endócrino e o modo de ação dos interferentes endócrinos no organismo pode ser encontrada nos trabalhos de SODRÉ *et al*. (2007) e GEROLIN (2008).

Os interferentes endócrinos prejudicam as comunicações entre as informações biológicas, perturbando o delicado funcionamento do sistema endócrino. Esses compostos apresentam a capacidade de mimetizar hormônios naturais, estimular a formação de mais receptores hormonais, bloquear sítios receptores em uma célula, acelerar a síntese e a secreção de hormônios naturais ou destruir a habilidade dos hormônios em interagir com os receptores celulares (COLBORN *et al*., 1997; SODRÉ *et al*., 2007).

Dentre os compostos classificados como interferentes endócrinos, estão incluídos os estrógenos naturais e sintéticos, fármacos, produtos de higiene pessoal, surfactantes, vários aditivos industriais e outros compostos químicos (BOLONG *et al.,* 2009). No entanto, agentes químicos que mimetizam hormônios podem ainda estar em lugares inesperados, inclusive em produtos considerados biologicamente inertes, como os plásticos, desafiando as noções tradicionais acerca de exposição e sugerindo que os seres humanos possam estar expostos a quantidades muito maiores do que se acredita. O grau de exposição e os efeitos desses compostos ainda são desconhecidos (COLBORN *et al*., 1997; ALVES *et al*., 2007).

Os interferentes endócrinos podem ser classificados em quatro tipos: os estrógenos que ocorrem naturalmente no organismo (por ex. estriol, estrona, 17β-estradiol); os que são sintetizados para serem ingeridos como medicamento (por ex. 17α-etinilestradiol, diazepan, etc); os "xenoestrogênios", gerados pela moderna indústria química e presentes em produtos de uso doméstico (por ex.. nonilfenol, tributilestanho, etc.) e os fitoestrogênios presentes em plantas alimentícias, muitos dos quais promovem importantes benefícios à saúde (GEROLIN, 2008).

Cerca de vinte e seis milhões de substâncias químicas estão disponíveis comercialmente em todo o mundo. Os interferentes endócrinos abrangem um extenso espectro de compostos e mais de 428 compostos assim definidos fazem parte de uma lista criada pela Comissão Européia. Os compostos identificados e avaliados como substâncias capazes de interferir no sistema endócrino foram classificadas entre substâncias com clara evidência de serem interferentes endócrinos; substâncias que mostraram evidências potenciais de serem interferentes endócrinos e substâncias sem base científica ou com dados insuficientes para serem consideradas interferentes endócrinos (MIERZWA *et al*., 2009).

Os interferentes endócrinos constituem uma classe de substâncias não definidas pela natureza química, mas pelo seu efeito biológico. Muitas dessas substâncias, embora banidas, ainda permanecem e permanecerão por muito tempo na natureza devido a sua alta estabilidade, podendo ser biologicamente ativos mesmo em concentrações extremamente baixas e seu efeito poderá ser biomagnificado através da ascensão na cadeia alimentar. Apesar dos interferentes endócrinos estarem presentes em águas naturais em concentrações-traço, efeitos adversos são observados na biota aquática e consequentemente podem impactar a saúde humana. Esses agentes químicos podem ainda agir em conjunto e quantidades pequenas aparentemente insignificantes, podem ter um efeito cumulativo importante (COLBORN *et al*., 1997; SADIK e WITT, 1999; ALVES *et al.,* 2007; BOLONG *et al.,* 2009; MOREIRA *et al*., 2009). A Tabela 3.1 lista os interferentes endócrinos mais comumente utilizados pelo homem.

Tabela 3.1: Interferentes endócrinos mais comumente utilizados pelo homem (VERAS, 2006 – modificado)

| Grupo interferente | Exemplos |
|---|---|
| Fenóis | • Surfactantes utilizados nos detergentes e desinfetantes (exemplo: p-nonilfenol)<br>• Componentes constituintes de resinas (exemplo: bisfenol A)<br>• Clorofenóis (exemplo: 2,4,6-triclorofenol) |
| Ftalatos | • Muito utilizado com plastificante na constituição de plásticos e outros polímeros (exemplo: dibutilftalato) |
| Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) | • Fontes naturais: erupções vulcânicas, fogos<br>• Fontes antropogênias: queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos (exemplo: benzo[a]pireno) |
| Hormônios sintéticos | • Componentes constituintes da pílula anticoncepcional (exemplo: 17α-etinilestradiol) |
| Pesticidas e biocidas | • Compostos utilizado na agricultura, como organoclorados e organofosforados<br>• Compostos utilizados em tintas antivegetativas para embarcações marítimas, como o cloreto de tributilo estanho |
| Policloretos de bifenilas (PCB) e dioxinas | • Compostos originados em diversos processos industriais e resultam como subprodutos da co-incineração. |
| Produtos naturais | • Ocorrem em diversos tipos de plantas (exemplo: coumestrol) |

Os efeitos dos interferentes endócrinos sobre a saúde dos animais e do homem têm chamado a atenção de cientistas e órgãos governamentais de todo o mundo (BRICIU *et al.*, 2009). Recentemente, estudos em vários países documentaram os efeitos adversos à saúde reprodutiva de animais silvestres, principalmente peixes (PURDOM *et al.*, 1994; ROUTLEDGE *et al.*, 1998; TYLER *et al.*, 1998; YOKOTA *et al.*, 2001; OAKES *et al.*, 2005; SEKI *et al.*, 2005). O potencial de risco de alterações endócrinas para peixes e outros animais silvestres é um indicativo de que é necessário melhor entendimento das fontes e destino dos interferentes endócrinos no ambiente aquático.

Mesmo que o risco para a saúde humana associado à exposição aos estrógenos ambientais não seja claramente definido, muitos estudos já reportaram os efeitos dos interferentes endócrinos entre seres humanos. Efeitos como a diminuição da quantidade de esperma masculino, aumento de câncer de testículo, próstata, ovário e mama e disfunções no sistema reprodutivo já foram reportados (MICHAEL, 2001). O aumento da obesidade humana, que se tornou uma preocupação mundial nos últimos vinte anos, também vem sendo recentemente relacionado à exposição a esses compostos (FONTENELE *et al*., 2010)

Segundo BILA E DEZOTTI (2007), vários grupos de pesquisas acreditam que grande parte da população masculina sofre com o decréscimo na qualidade do sêmen nas últimas décadas. Durante duas décadas, pesquisadores analisaram a qualidade do sêmen de um grupo de homens férteis saudáveis, levando em conta o volume do fluido seminal, a concentração de esperma e a mobilidade e morfologia dos espermatozoides. Os autores observaram um declínio na concentração e mobilidade dos espermas nos homens nesse período, e esse decréscimo da qualidade do sêmen coincide um aumento na incidência de anomalias no sistema reprodutivo masculino, incluindo câncer testicular, relatado por outros autores.

O 17β-estradiol possui, comprovadamente, efeitos biológicos em crianças pré-púberes mesmo quando presente em concentrações muito pequenas e não detectáveis pelos métodos tradicionais. Um estudo demonstrou que meninas pré-púberes tem oito vezes mais 17β-estradiol que meninos pré-puberes, e que meninas com telarca precoce possuem níveis superiores aos do grupo controle. Portanto, fontes exógenas de estrógenos podem levar a alterações puberais e reprodutivas em crianças (ALVES *et al*., 2007). A Tabela 3.2 apresenta os efeitos em humanos a partir da ação de diversos compostos considerados como interferentes endócrinos. As referências citadas nesta tabela podem ser encontradas no trabalho de GUIMARÃES (2005).

Tabela 3.2: Algumas substâncias consideradas como interferentes endócrinos e seus efeitos em humanos (GUIMARÃES, 2005 - modificado).

| Interferentes endócrinos | Efeitos na saúde humana |
|---|---|
| Atrazina | • Redução na qualidade do esperma (SWAN, 2003) |
| Ascarel (PCB) | • Declínio da função do sistema imunológico e aumento de doenças infecciosas (PENTEADO e VAZ, 2001);<br>• Endometriose (SANTAMARTA, 2001);<br>• Atravessa a barreira placentária e chega ao feto; crianças nascidas de mães com PCB no sangue têm peso reduzido e QI inferior (BAIRD, 2002);<br>• Filhos de mães que ingeriram óleo contaminado com PCB tiveram o tamanho do pênis reduzido quando na puberdade (COLBORN *et al*., 2002) |
| Benzo(a)antraceno; Benzo(a)pireno | • Danos aos oócitos; alteram a ação de linfócitos; são mutagênicos (PATNAIK, 2002) |
| Bisfenol A | • Substitui a recepção do estrogênio. Diminui a ovulação; aumento de secreção da prolactina (WOZNIAK *et al*., 2005) |
| BTX (Benzeno, tolueno e xilenos) | • Anomalias menstruais, como aumento do sangramento e dos intervalos do ciclo (MENDES, 1997); |
| Carbaril | • Inibidor de acetilcolinesterase, causador de hipotireoidismo (LARINI, 1999);<br>• Redução no número de espermatozóides e presença excessiva de espermatozóides anormais (MENDES, 1997) |
| Cádmio | • Câncer de próstata (CARDOSO e CHASIN, 2001);<br>• Concentra-se no pâncreas, testículos, tireóide e glândulas salivares (DELLA ROSA e GOMES, 1988);<br>• Atrofia testicular; redução no volume do esperma, tumores em testículos (PATNAIK, 2002) |

Tabela 3.2: continuação

| | |
|---|---|
| Chumbo | • Redução na qualidade e quantidade de esperma (MOREIRA e MOREIRA, 2004);<br>• Hipotireoidismo decorrente de alterações funcionais da hipófise (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001);<br>• Atrofia testicular; reduz a quantidade do esperma (PATNAIK, 2002);<br>• Abortamento espontâneo (MENDES, 1997);<br>• Passa pela placenta entre a 12ª e 14ª semanas e atinge o cérebro do feto; aumento significativo na taxa de abortamentos, natimortalidade, prematuridade, diminuição no crescimento pós-natal e aumento na taxa de malformações (PERES *et al*., 2001) |
| Clordano; Dieldrin; DDT; Endosulfan | • Criptorquidia, hipospadia (SANTAMARTA, 2001);<br>• Aumento de irregularidades menstruais (MENDES, 1997) |
| Cloreto de Cádmio; Metiram; Mancozeb; Maneb; Zineb | • Hipotireoidismo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001) |
| Compostos pirimidínicos (Metirimol, Etirimol e Ciprodinil) | • Inibem a produção de hormônios esteróides (COLBORN et al, 2002) |
| Dibenzo-*p*-dioxinas policloradas e Dibenzofuranos policlorados | • Alteração nas glândulas cebáceas (como cloroacne), suprime as funções imunológicas (PATNAIK, 2002);<br>• Redução do número de espermatozóides (COLBORN *et al*., 2002);<br>• Neoplasia de tireóide (DAMSTRA *et al*., 2002);<br>• Disfunção neurofisiológica bilateral nos lobos frontais do cérebro; acumula-se na tireóide (SANTOS, 2004) |
| DBPC (Dibromocloropropano) | • Diminuição da motilidade e da produção de espermatozóides (BOWLER e CONE, 2001) |
| Dissulfeto de Carbono | • Desregulador do balanço hormonal entre o cérebro, glândula pituitária e ovários, levando a distúrbios menstruais (BATSTONE, 2001) |

Tabela 3.2: continuação

| | |
|---|---|
| Estireno | • Teratogênico (LARINI, 1997)<br>• Abortamento espontâneo (MENDES, 1997) |
| Ftalatos | • Redução na qualidade do esperma; teratogênico; causam demasculinização e feminilização (MCGINN, 2004) |
| HCB (Hexaclorobenzeno) | • Hipotireoidismo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001);<br>• Supressão imunológica (PATNAIK, 2002);<br>• Esteatose, hepatomegalia (PATNAIK, 2002) |
| Manganês | • Causa danos ao DNA dos linfócitos;<br>• Mal de Parkinson (MARTINS e LIMA, 2001);<br>• Impotência (BOWLER e CONE, 2001);<br>• Concentra-se na tireóide, pituitária, suprarenais e pâncreas (TEVES, 2001) |
| Mercúrio | • Ciclo menstrual irregular, menos ovulações, teratogênico (CARDOSO, 2002);<br>• Aborto espontâneo, natimortos, Síndrome de Paralisia Cerebral, danos ao cerebelo em filhos de mães que consumiram peixes com metilmercúrio (AZEVEDO, 2003) |
| PCF (Pentaclorofenol) | • Cloroacne, porfiria cutânea tardia, pápulas, pústulas (VIEIRA *et al*., 1981);<br>• Concentra-se nas adrenais; hepatomegalia; aumento de atividade da aril-hidrocarboneto hidroxilase (AHH), resultando em mutagenicidade e carcinogenicidade irreversíveis (LARINI, 1999);<br>• Anemia aplástica, citopenia, agranulocitose, cloroacne, (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001) |
| Soldagem | • Espermatozóides com formato anormal (BATSTONE, 2001) |
| Triclorfon | • Diminuição de espermatozóides e de fluido seminal, espermatozóides com formato anormal (SPRITZER *et al.,* 2001) |

Dado que as mensagens hormonais orquestram tantos aspectos críticos do desenvolvimento, da diferenciação sexual à organização cerebral, os interferentes endócrinos representam um perigo especial antes do nascimento e no início da vida, uma vez que fetos e recém-nascidos têm demonstrado maior vulnerabilidade à ação deste tipo de agente químico. Os agentes químicos sintéticos se movem por todos os lugares, até mesmo através da barreira placentária e para dentro do útero, expondo os que ainda não nasceram durante os estágios mais vulneráveis de seu desenvolvimento. Essa situação é constatada mesmo após o nascimento, quando os bebês são expostos a esses compostos através do leite materno (COLBORN *et al*., 1997; SHARPE e IRVINE, 2004). As crianças apresentam um padrão único de vulnerabilidade a produtos tóxicos. Em relação à sua massa corpórea, elas consomem mais água, alimentos e ar que adultos, o que as leva a ter maior exposição a substâncias tóxicas presentes nestes elementos. Devido à imaturidade enzimática, o metabolismo e excreção de substâncias tóxicas são menos desenvolvidos do que nos adultos. (ALVES *et al.,* 2007).

Apesar de alguns pesquisadores sugerirem que pode não haver relação entre a exposição aos interferentes endócrinos e alguns efeitos danosos em humanos, alguns órgãos públicos vêem a presença desses compostos na água como um risco potencial para a saúde humana e têm estimulado e priorizado pesquisas na área de saúde humana (BILA E DEZOTTI, 2007; SADIK e WITT*,* 1999; BOLONG *et al.,* 2009*)*. Este problema de saúde pública e ambiental tem sido motivo de muitos encontros e congressos científicos (VANDELAC *et al.,* 2000; SKAKKEBAEK *et a.l,* 2001; SNYDER *et al,.* 2002; KNACKER *et al.,* 2002; VAN WYK *et al.,* 2002; KOBUKE *et al.,* 2002; FURHACKER *et al.,* 2002) . A principal rota de exposição, tanto para humanos, quanto para animais, é através da ingestão de alimentos e bebidas contendo esses compostos, o que leva à bioacumulação e biomagnificação, especialmente entre espécies no topo da cadeia alimentar (BOLONG *et al.,* 2009*)*.

A União Européia lançou o projeto de pesquisa COMPREENDO (Comparative Research on Endocrine Disrupter) com o objetivo de melhorar a compreensão dos efeitos desses compostos químicos nos animais silvestres aquáticos e nos seres

humanos e de melhorar o padrão de qualidade ambiental e saúde pública da Europa (GOETHE *et al.,* 2006). Além disso, a comunidade européia tem realizado algumas ações para lidar urgentemente com os interferentes endócrinos, através da Comunidade Européia de Avaliação de Risco e Diretrizes na Classificação de Substâncias Perigosas (BOLONG *et al.,* 2009). No Brasil, a discussão a respeito da presença de contaminantes orgânicos, em especial os interferentes endócrinos, na água de mananciais pode ser constatada pelo trabalho desenvolvido no Tema Água, do Edital n° 5 do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Com foco na remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano, esse edital apresenta um capítulo dedicado ao interferentes endócrinos, bem como os resultados dos principais trabalhos desenvolvidos no País sobre a eficiência de algumas técnicas de tratamento (convencional, filtração direta, oxidação com cloro e ultrafiltração) na remoção desses compostos.

A ocorrência dos interferentes endócrinos no meio ambiente aquático pode ser conseqüência de diversas fontes de descarga de água contaminada ou não-tratada. As principais fontes podem ser classificadas como pontuais e difusas. Dentre as fontes pontuais desses contaminantes no meio ambiente aquático, podem ser citados: esgoto sanitário *in natura*, efluentes de estações de tratamento de esgoto, efluentes industriais e agropecuários e coletores de aterros sanitários. Já entre as fontes difusas, o escoamento agrícola, chuva, drenagem de tanques sépticos, lavagem de rodovias e infiltração de aterros sanitários são os que colaboram para o aporte dos interferentes endócrinos ao meio ambiente.

Em todo mundo, fármacos, tais como, antibióticos, hormônios, anestésicos, antitérmicos, meios de contraste de raio X, entre outros, foram detectados no esgoto doméstico, em águas superficiais e subterrâneas. Os fármacos são desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas para servir a um propósito terapêutico. Após a administração, cerca de sessenta por cento de uma dosagem do fármaco é excretado inalterado no esgoto doméstico e persiste no meio ambiente.

(GEROLIN 2008). Somente nos EUA, são produzidos anualmente 25 milhões de quilos de fármacos para humanos e outros 25 milhões de quilos de fármacos veterinários.

Os efluentes de ETE são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático. Estudos demonstraram que 17β-estradiol, estrona e 17α-etinilestradiol são responsáveis pela maior parte da atividade estrogênica detectada em efluentes de ETE no Reino Unido. A atividade estrogênica também foi detectada em efluentes de ETE da Alemanha e Suécia. Esses estrogênios recebem uma atenção especial, pois são continua e diariamente excretados no esgoto e não são completamente removidos nas ETE (BILA e DEZOTTI, 2007).

Muitas das atuais plantas de tratamento de efluentes não foram projetadas para tratar tais substâncias, e uma grande parte desses compostos emergentes e seus metabólitos podem escapar e adentrar o meio ambiente através do despejo de efluente do tratamento de esgotos. Com isso, são lançados continuamente nos sistemas aquáticos e podem ser encontrados nas águas superficiais, muitas vezes usadas como suprimento de água potável (PETROVIC *et al*, 2003a). Além do lançamento de contaminantes orgânicos através de efluente tratado, é necessário destacar que no Brasil, cerca de 50% do esgoto doméstico é coletado e somente 20% tratado, o quê torna os mananciais mais poluídos por meio do despejo de esgoto não-tratado.

Investigando a presença de interferentes endócrinos na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH), MOREIRA *et al.* (2009) verificaram a ocorrência de 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol na água de três mananciais da RMBH. Foram encontradas concentrações para o 4-nonilfenol de 44 a 1918 ng/L; 1,5 a 36,8 ng/L para o 17β-estradiol e de 3 a 54 ng/L para o 17α-etinilestradiol. Os compostos analisados não foram removidos em sua totalidade pelo sistema de tratamento de água, e a eficiência foi variável e independente da concentração afluente dos interferentes endócrinos e das condições ambientais prevalentes. A eficiência da remoção na ETA para o 4-nonilfenol foi em média de 33% e a remoção de 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol não pode ser calculada devido à escassez de dados. Baseando-se nos

limites de interferentes endócrinos para verificação de efeito adverso em ratos, os autores calcularam a ingestão diária destes compostos presentes na água e constataram que os valores encontrados para o 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol ultrapassam o valor mínimo do limite recomendado pelo Painel Internacional sobre Segurança Química. Já o 4-nonilfenol encontrou-se bem abaixo do limite estabelecido.

Investigações mostraram que compostos perturbadores do sistema endócrino também não são removidos completamente em estação de tratamento de água (ETA) convencional e estão presentes na água potável, impondo um risco constante a saúde humana (KOLPIN et al. 2000; WESTERHOFF *et al*. 2005; GHISELLI, 2006; BILA e DEZOTTI, 2007; GEROLIN, 2008; BRICIU et al., 2009; MOREIRA et al., 2009).

Estudos realizados na Região Metropolitana de Campinas (RMC) comprovaram a ocorrência de interferentes endócrinos em águas de abastecimento público (GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007; GEROLIN, 2008;). O Rio Atibaia é o principal manancial da Campinas, sendo responsável atualmente por 95% do fornecimento de água da cidade. O Rio Atibaia faz parte da Bacia Hidrográfica do rio Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ), é formador do rio Piracicaba e receptor dos esgotos da Região de Campinas. Segundo relatório de qualidade de águas da CETESB (2009) apenas 46% do esgoto gerado na bacia do PCJ é tratado. Em Campinas, com a inauguração de ETE na cidade, o índice para o município, aproxima-se, atualmente, de 70%. GHISELLI (2006) encontrou diferentes interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP) na água bruta do Rio Atibaia, Ribeirão Anhumas e do Ribeirão Pinheiros, assim como em efluente tratado, evidenciando que o tratamento convencional adotado pelas ETE não é eficiente na remoção deste tipo de compostos. Na Tabela 3.3 destacam-se em negrito os três compostos-alvo da presente pesquisa.

Tabela 3.3: Ocorrência de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e interferentes endócrinos verificada por GHISELLI (2006).

| **Ocorrência de PFHP e EDC em Água Superficial<br>Maior Concentração Encontrada (µg/L)** | | | |
|---|---|---|---|
| **Compostos** | **Ribeirão Anhumas/SP** | **Ribeirão Pinheiros/SP** | **Rio Atibaia/SP** |
| Ibuprofeno | <22,3 | nd* | <22,3 |
| Dietilftalato | 3,2 | 0,563 | 0,22 |
| Paracetamol | <25,2 | nd* | <25,2 |
| Pentaclorofenol | 8,3 | nd* | <6,4 |
| Cafeína | 106 | 10,3 | 16,8 |
| **4-Nonilfenol** | **<1,8** | **<1,5** | **<1,8** |
| Dibutilftalato | 2,4 | 0,6 | 1,51 |
| Androstano | <0,16 | <0,05 | <0,16 |
| Dipirona | <22,3 | nd* | <22,3 |
| Diclofenaco | <9,6 | 6 | 5,9 |
| Bisfenol A | 64,2 | 5,7 | 5,79 |
| Estrona | 3,5 | 5 | <3,3 |
| **17β-Estradiol** | **6** | **3,7** | **3** |
| **17α-Etinilestradiol** | **3,5** | **2,2** | **1,7** |
| Levonorgestrel | <2,6 | <2,6 | <2,6 |
| Progesterona | 4,2 | nd* | 1,45 |
| Benzo[a]pireno | <3,4 | <1,9 | <3,4 |
| Coprostanol | 40,9 | 12,4 | 11,6 |
| Colesterol | 301 | 138 | 22,3 |
| Colestanol | 40,2 | 46 | 4,7 |
| Estigmasterol | 85,5 | 15,1 | 15,8 |

* nd= não determinado

Ao verificar a ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da Bacia do Rio Atibaia, RAIMUNDO (2007), encontrou 12

compostos em pelo menos uma amostra, entre 15 que procurava determinar. Os compostos determinados com maior frequência foram a cafeína, dibutilftalato, bisfenol A, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol, e as maiores concentrações foram determinadas em regiões com elevada densidade populacional e durante os períodos de estiagem. A determinação foi baseada em métodos que envolveram as etapas de extração e concentração e análise por CLAE empregando detectores de arranjo de diodos e fluorescência.

Tabela 3.4: Ocorrência de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e interferentes endócrinos verificada por RAIMUNDO (2007).

| **Ocorrência de PFHP e EDC em Água Superficial Maior Concentração Encontrada** | | |
|---|---|---|
| **Compostos** | **Ribeirão Anhumas/SP** | **Ribeirão Pinheiros/SP** |
| Ibuprofeno | <51,6 ng/L | <51,6 ng/L |
| Dietilftalato | <33 ng/L | <33 ng/L |
| Paracetamol | 13,4 µg/L | <33 ng/L |
| Cafeína | 73,9 µg/L | 9,6 µg/L |
| **4-Nonilfenol** | **<17 ng/L** | **<17 ng/L** |
| Dibutilftalato | 33,1 µg/L | 25,9 µg/L |
| Diclofenaco | 115 ng/L | 96 ng/L |
| Bisfenol A | 13,1 µg/L | 11,7 µg/L |
| Estrona | <16 ng/L | <16 ng/L |
| **17β-Estradiol** | **6,81 µg/L** | **0,35 µg/L** |
| **17α-Etinilestradiol** | **4,39 µg/L** | **<16 ng/L** |
| Levonorgestrel | nd* | 0,66 µg/L |
| Progesterona | 0,19 µg/L | nd* |
| AAS | 20,9 µg/L | 1,04 µg/L |

* nd= não determinado

Na Tabela 3.4 é possível verificar os principais resultados obtidos pela autora, que sugere que o Brasil se encontra em um nível inferior em relação aos países europeus e nos EUA no que se refere ao controle destes compostos. O trabalho também mostra que as concentrações dos compostos estudados encontrados nas águas superficiais da RMC são semelhantes àquelas presentes em efluentes de ETE daqueles países, que segundo a autora, chegam a concentrações máximas de 225 ng/L de 17β-estradiol e 17 ng/L de 17α-etinilestradiol, refletindo assim a precariedade em que se encontra o sistema de saneamento básico no País. As elevadas concentrações encontradas pela autora no Ribeirão Anhumas são decorrentes da presença de efluente doméstico no ponto de amostragem, uma vez que, na época da pesquisa, esse ribeirão recebia cerca de 45% da carga poluidora da cidade de Campinas. Comparando os resultados da autora com aqueles encontrados por GHISELLI (2006), verifica-se a maior sensibilidade da técnica analítica utilizada pela primeira através da diminuição dos limites de detecção do método. No entanto, a quantidade elevada de algumas substâncias nos mananciais da RMC, como 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol e bisfenol A é constatada em ambos os trabalhos.

GEROLIN (2008) investigou a ocorrência de cinco EDC nas captações de água nos municípios de Campinas e Sumaré e nas respectivas ETA. Os compostos analisados foram os estrógenos naturais estrona (E1), 17β-estradiol (E2), estriol (E3), 17α-etinilestradiol (EE2) e 4-nonilfenol (NP). Empregando procedimentos analíticos como extração em fase sólida e análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM/EM), obteve os seguintes resultados médios para água tratada de Campinas e Sumaré, respectivamente: 0,10 e 0,08 ng/L de E1; 0,92 e 1,30 ng/L de E2; 0,70 e 0,62 ng/L de E3; 275 e 472 ng/L de EE2 e 6,14 e 4 ng/L de NP. Segundo a autora, o tratamento utilizado em Campinas remove, em média, acima de 80% dos compostos estudados, com exceção de EE2, cuja remoção foi de 38%. Em Sumaré, a remoção foi da ordem de 80% de E1 e E2, 64% de E3; 55% NP e 41% de EE2. Aquela pesquisadora inferiu que a oxidação por cloro, usualmente aplicada no sistema convencional de tratamento de água, foi preponderante na remoção dos interferentes endócrinos. No entanto, há uma significativa probabilidade

de formação de subprodutos potencialmente estrogênicos a partir da oxidação, sendo o monitoramento dos compostos formados fundamental. A autora ainda complementou que mesmo ante a eficiência de remoção, a presença remanescente desses contaminantes em água tratada poderia conferir atividade estrogênica, podendo trazer riscos à saúde humana.

Como o atual sistema de tratamento de água e efluente apresenta capacidade limitada para possibilitar a remoção ou destruição de interferentes endócrinos, devido à sua baixa concentração na água e à dificuldade de análise, gera-se um desafio aos projetistas de plantas de tratamento para que contemplem uma metodologia coerente para a remoção dos contaminantes orgânicos a níveis seguros para a saúde humana (BOLONG *et al.,* 2009, BRICIU, *et al.,* 2009).

Com base no conceito de múltiplas barreiras, os sistemas de tratamento de água para abastecimento se constituem na barreira final para assegurar a produção de água adequada do ponto de vista de saúde pública. As exigências de qualidade da água evoluíram e prosseguem acompanhando os avanços do conhecimento técnico e cientifico. Deste modo, os padrões de qualidade tornam-se gradativamente mais exigentes. Na norma que estabelece os padrões de qualidade da água para abastecimento público, Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25 de Março de 2004, (BRASIL, 2004), são definidos os padrões de qualidade para a água potável, considerando-se os riscos associados à presença de microrganismos e substâncias químicas. Nesta portaria estão contempladas substâncias inorgânicas e orgânicas e os limites de qualidade foram baseados nas diretrizes definidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Na portaria não são definidos limites de qualidade para as substâncias atualmente enquadradas com base no seu potencial estrogênico, mas sim de toxicidade. É importante observar que estas substâncias também não são contempladas nas legislações de outros países. (CEBALLOS *et al*., 2009; MIERZWA *et al*., 2009).

Paralelamente à Portaria 518/2004, destaca-se outro padrão de qualidade, responsável pela classificação dos corpos d'água em função dos usos preponderantes. A Resolução Conama 357, de 17 de marco de 2005 define que os corpos d'água devem apresentar padrões de qualidade compatíveis com os usos previstos, tendo sido definidos limites de concentração para diversas substâncias químicas, levando-se em consideração o uso mais restritivo (BRASIL, 2005). Essa resolução contempla uma grande variedade de substancias e compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, algas e microrganismos, alem de propriedades físicas da água. No grupo de variáveis químicas são contempladas 54 substâncias e compostos, principalmente agroquímicos e solventes orgânicos, alguns dos quais com potencial de interferência no sistema endócrino, embora não sejam contempladas substâncias e compostos químicos que, na atualidade, encontram-se na categoria de interferentes endócrinos (CEBALLOS *et al*., 2009).

Uma grande parte dos interferentes endócrinos ainda não faz parte dos padrões de potabilidade por todo o mundo e, conseqüentemente, não é analisada nas estações de tratamento. Como somente 40 a 50 substâncias químicas são contempladas pelos padrões de potabilidade da água na maioria dos países, incluindo o Brasil, a presença de contaminantes não listados na água, no solo e no ar representa uma importante fonte de contaminação da cadeia alimentar não avaliada pelos órgãos de controle de qualidade (FONTENELE et al., 2010). Deste modo, tanto a Resolução Conama 357/2005 quanto a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde abrem precedentes para incluir na relação de variáveis de qualidade da água qualquer substância que possa comprometer o uso da água para os fins previstos, dependendo de condições específicas locais ou, então, mediante fundamentação técnica (CEBALLOS *et al*., 2009).

Baseando-se nas premissas existentes nas duas principais normas que tratam da qualidade da água no território nacional e a partir de inúmeros estudos sobre os efeitos dos interferentes endócrinos em organismos aquáticos e potenciais efeitos na saúde humana, além do monitoramento destas substâncias nos corpos hídricos em

algumas regiões especificas do País, é possível prever que, no futuro, tais substâncias poderão vir a ser contempladas nas legislações existentes ou, então, em normas específicas. O desenvolvimento deste trabalho e tantos outros com a preocupação de expor a ocorrência e a remoção de interferentes endócrinos nas águas de abastecimento antecipa a possível inclusão de novas variáveis para a definição dos padrões de qualidade da água potável, como na revisão em andamento da Portaria 518/2004, que pode ocorrer mediante solicitação justificada de órgãos governamentais ou não governamentais de reconhecida capacidade técnica.

O estudo da qualidade da água é fundamental para manter a saúde e boa qualidade de vida do homem. Por esta razão, investigar a presença e a eficiência de remoção dos interferentes endócrinos em ETA é uma necessidade urgente.

## 3.2 CARACTERÍSTICAS DOS INTERFERENTES ENDÓCRINOS SELECIONADOS PARA ESSE TRABALHO

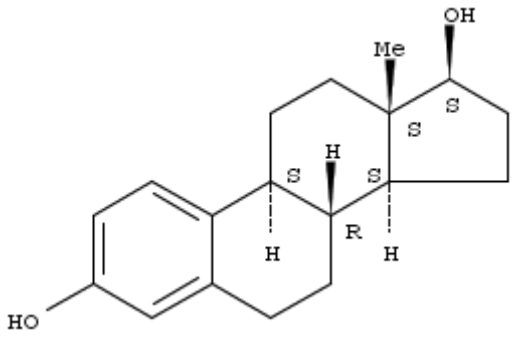
Este trabalho contempla a remoção de três compostos considerados como interferentes endócrinos, cada um representando as classes que oferecem risco potencial aos seres vivos: o estrogênio natural **17β-estradiol**, o estrogênio sintético **17α-etinilestradiol** e o xenoestrogênio **4-nonilfenol**. Esses compostos foram selecionados pois se destacam do ponto de vista de qualidade de água e saúde pública, devido a elevada estrogenicidade, as concentrações e grande frequência de detecção no meio aquático da RMC e suas múltiplas fontes de ocorrência.

### 3.2.1 Hormônios

Os hormônios são os compostos químicos com maior caráter desregulador do sistema endócrino, uma vez que seu potencial é muito maior que outros compostos, como o nonilfenol (BOLONG *et al.,* 2009).

Os esteróides compreendem uma classe de hormônios cuja estrutura básica é o ciclo[a]fenantreno, da qual fazem parte os estrogênios naturais, esteróides lipossolúveis originados a partir do colesterol ou da acetil coenzima-A. Os estrogênios naturais são responsáveis pelas características femininas, pelo controle do ciclo reprodutivo e gravidez, bem como influenciam na pele, nos ossos e no sistema cardiovascular e imunológico. Dentre os estrogênios naturais, o mais potente é o 17-β-estradiol, principal hormônio secretado durante o período de atividade dos ovários, seguido de seus metabólitos, estrona e estriol (SODRÉ *et al.*, 2007; CEBALLOS *et al.*, 2009). A potência estrogênica do 17β-estradiol é 12 vezes a do estrona e 80 vezes a do estriol.

Tabela 3.5: Características do 17-β-estradiol

| **17β-estradiol** | |
|---|---|
|  | **Fórmula molecular:** $C_{18}H_{24}O_2$<br>**Nomenclatura oficial:** Estra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol (17 β)-<br>**Número CAS:** 50-28-2<br>**Peso molecular:** 272,38 g/mol<br>**Log $K_{ow}$:** 3,30<br>**Volume molar:** 232.6 ± 3.0 $cm^3$/mol (Temp: 20 °C Press: 760 Torr) |

A Tabela 3.5 apresenta a fórmula estrutural do 17-β-estradiol e algumas características do composto estudado. O 17β-estradiol apresenta um peso molecular igual a 272,38 g/mol e coeficiente de partição água/óleo (Log $K_{OW}$) igual a 3,30. Compostos que apresentam valores de Log $K_{OW}$ inferiores a 3,00 possuem baixo potencial bioacumulativo no ambiente. De acordo com a Convenção de Estocolmo, compostos com Log $K_{OW}$ iguais ou superiores a 5,00 possuem elevado potencial bioacumulativo (FERNANDES, 2007).

Segundo JOHNSON et al. (2000), mulheres em menstruação excretam diariamente 3,5 µg de 17β-estradiol, 8 µg de estrona e 4,8 µg de estriol. Na gestação, cada mulher é responsável por excretar diariamente 259 µg de 17β-estradiol, 600 µg de estrona e 6000 µg de estriol. Os homens também contribuem para a presença desses hormônios no meio ambiente, excretando aproximadamente 1,6; 3,9 e 1,5 µg de 17β-estradiol, estrona e estriol, respectivamente, a cada dia.

Os hormônios sintéticos, utilizados como princípios ativos nas pílulas anticoncepcionais e no tratamento de reposição hormonal também são tidos como responsáveis por causar perturbações no sistema endócrino de organismos humanos e animais. Entre os principais hormônios sintetizados, encontram-se o 17α-etinilestradiol e os derivados do norgestrel, que podem ser combinados para a obtenção de melhores resultados. Esteróide derivado do 17β-estradiol, difere deste pela presença de um grupo etinil na molécula de origem. É este grupo o principal responsável pelo aumento da estabilidade metabólica observada após a ingestão oral da substância. O processo metabólico do 17β-estradiol no corpo é similar ao 17α-etinilestradiol, que é excretado de forma conjugada, e a presença desses estrogênios livres no meio aquático resulta, provavelmente, da desconjugação por bactérias no ambiente (FERNANDES, 2007; SODRÉ, 2007; CEBALLOS *et al.*, 2009). O 17α-etinilestradiol, assim como os demais estrogênios sintéticos, possui baixa solubilidade na água. Seu coeficiente de partição água/óleo é 3,67, classificando-o como de moderado potencial de bioacumulação. Algumas características do 17α-etinilestradiol são descritas na Tabela 3.6.

Mulheres consumidoras de pílulas anticoncepcionais chegam a excretar diariamente 35 µg de 17α-etinilestradiol. Em um estudo realizado no Reino Unido, 25% das mulheres entre 16 e 49 anos declararam que utilizam o método contraceptivo oral, o que equivale a 13% da população feminina (JOHNSON *et al*., 2000).

Tabela 3.6: Características do 17α-etinilestradiol.

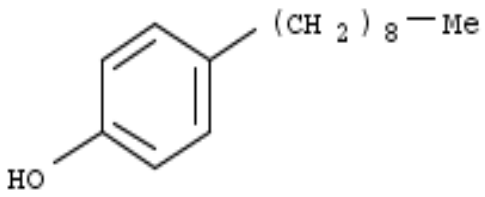
| **17α-etinilestradiol** | **Fórmula molecular:** $C_{20}H_{24}O_2$<br>**Número CAS:** 57-63-6<br>**Peso molecular:** 296.4 g/mol<br>**Log $K_{ow}$:** 3,67<br>**Volume molar:** 244.4 ± 5.0 $cm^3$/mol (Temp: 20 °C Press: 760 Torr) |
|---|---|

## 3.2.2 Nonilfenol

Os alquilfenóis polietoxilados (APEOn) são surfactantes não-iônicos e constituem uma das classes de surfactantes mais utilizadas na fabricação de detergentes para uso doméstico, nas formulações de defensivos agrícolas, na manufatura de plásticos como poliestireno e PVC, em produtos de higiene pessoal e em diversos produtos industriais. Quando os APEOn atingem o meio ambiente, ficam sujeitos aos processos naturais de degradação, os quais são iniciados na rede de esgoto e prosseguem até atingir o corpo de água receptor, passando ou não por uma estação de tratamento de esgotos. O resultado deste processo é a produção de vários metabólitos, entre eles o 4-nonilfenol ou p-nonilfenol. O nonilfenol, oriundo principalmente da degradação parcial do nonilfenol polietoxilado, faz parte da classe dos alquilfenóis, e aquele que apresenta uma cadeia linear em sua fórmula estrutural é

conhecido como 4-nonilfenol (CEBALLOS *et al.*, 2009). Na tabela 3.7 podem ser visualizadas algumas características do 4-nonilfenol.

Tabela 3.7: Características do 4-nonilfenol.

| **4-nonilfenol**  | **Fórmula molecular:** $C_{15}H_{24}O$<br>**Número CAS:** 104-40-5<br>**Peso molecular:** 220.35 g/mol<br>**Log $K_{OW}$:** 4.48<br>**Volume molar:** 236.2 ± 3.0 $cm^3$/mol (Temp: 20 °C Press: 760 Torr) |
|---|---|

O nonilfenol é utilizado como intermediário na formulação de diversos produtos químicos, tais como resinas fenólicas, antioxidantes, nonilfenol e seus etoxilados, que são empregados na formulação de alguns pesticidas, que pode promover exposição direta ao composto. Outra fonte de exposição direta ao nonilfenol é através do uso de produtos pessoais, como maquiagem, cremes, produtos para cabelo e banho e através de produtos têxteis e couro (GEROLIN, 2008).

Apesar dos produtos fabricados com alquifenóis não serem intrinsecamente estrogênicos, estudos apontam que os metabólitos da degradação dos alquilfenóis, como o 4-nonilfenol, possuem a habilidade de agir como os hormônios naturais, interagindo com os receptores celulares, e são mais tóxicos do que as substâncias que os originaram. A atividade estrogênica do 4-nonilfenol é de 1000 a 10000 vezes menor que a do 17β-estradiol. No entanto, como é encontrado em faixas de até µg/L em águas superficiais, pode-se considerar que o efeito provocado pelo 4-nonilfenol é tão importante quanto àquele provocado pelo 17β-estradiol. Igualmente aos hormônios, os alquilfenóis são persistentes e acumulativos nos organismos vivos (FUKUHARA *et a*l., 2006).

## 3.3 REMOÇÃO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Os processos físico-químicos usualmente aplicados em estações de tratamento de água apresentam, por si só, baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos. O processo de tratamento de água mais comum em ETA é o do tipo convencional, composto por coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, podendo ser acrescido de pré e pós-cloração. A Figura 3.2 mostra as principais etapas do tratamento convencional de água em ETA.

Nas etapas de coagulação e a floculação, as impurezas que se encontram na forma de suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, bactérias, protozoários, e/ou plâncton, são transformadas em partículas maiores que podem ser removidas por sedimentação e/ou filtração, ou, em alguns casos, por flotação. A aplicação do coagulante ocorre na unidade de mistura rápida. Após a coagulação, a água segue para os floculadores, onde, sob efeito do coagulante e de agitação, as partículas juntam-se, formando os flocos. A floculação promove encontros entre as partículas desestabilizadas na coagulação, que formam flocos que sedimentam nos decantadores. Na maioria das estações de tratamento de água, as unidades de coagulação e floculação precedem os decantadores. Quando a água do manancial oferece condições apropriadas, a água coagulada pode ser enviada diretamente aos filtros, dispensando-se as unidades de decantação, processo este conhecido como filtração direta.

Nos decantadores, os flocos depositam-se no fundo do tanque, formando uma camada de lodo, que periodicamente é removida através de lavagens ou descargas. A decantação precede a filtração da água, que retém as partículas e microorganismos que não sedimentaram no decantador. Os filtros podem ser constituídos por camadas de antracitro, areia, pedregulhos e cascalhos com tamanhos variados (camada suporte). A água passa, por gravidade, pelo leito filtrante e é recolhida em um canal de água filtrada. Ao final da filtração, a água sofre o processo de desinfecção, visando a

eliminação de microorganismos patogênicos. Antes da distribuição da água tratada à população, a mesma ainda é fluoretada, através da adição de um composto de flúor que tem a finalidade de prevenção de cárie dentária.

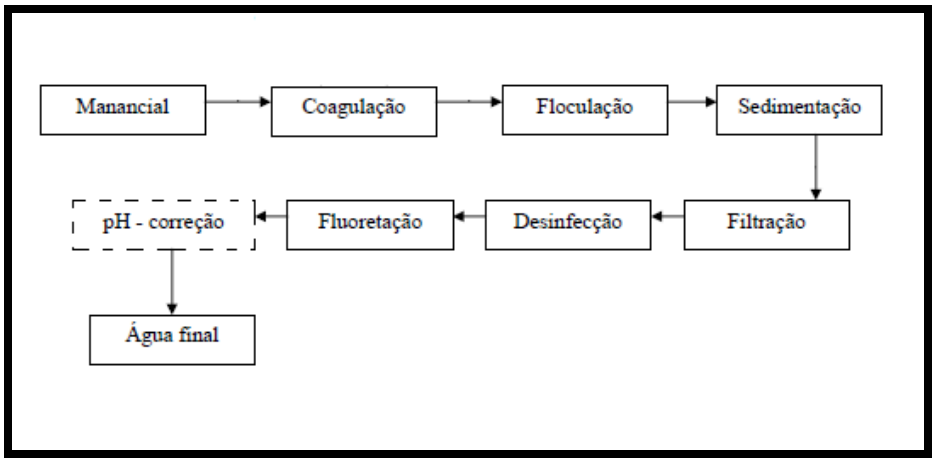



Figura 3.2: Etapas do tratamento convencional de água em ETA.
Fonte: FERNANDES (2007) – modificado.

Em mananciais que apresentem a ocorrência de compostos orgânicos, faz-se necessária a identificação e adição de processos complementares, notadamente, a oxidação química e/ou a adsorção (WESTERHOFF *et al*., 2005; BOLONG *et al.,* 2009; ROSSNER *et al*., 2009). A adsorção por carvão ativado tem demonstrado uma grande eficiência na remoção de contaminantes como os interferentes endócrinos da água. Diversos trabalhos científicos descrevem uma significativa remoção de compostos orgânicos por adsorção em carvão ativado ou oxidação química quando comparados aos tratamentos convencionais de uma ETA. Embora apresente elevada remoção de contaminantes orgânicos, a oxidação química conduz à formação de compostos intermediários desconhecidos, que podem apresentar um potencial de contaminação ainda maior. Já o processo de adsorção não produz subprodutos indesejáveis, unicamente aumentando a quantidade de sólidos na solução, que são removidos em etapas posteriores do tratamento de água. (ADAMS *et al*., 2002; PETROVIC *et al*.,

2003b; YOON *et al.,* 2003; WESTERHOFF *et al.*, 2005; VIENO *et al.*, 2006; FERNANDES, 2007; YU *et al.,* 2008; ROSSNER *et al.*, 2009).

### 3.3.1 O carvão ativado e suas características

O carvão ativado é uma substância oriunda de material carbônico, constituído de 87 à 97% de Carbono, podendo conter outros elementos como o Hidrogênio, Oxigênio, Enxofre, Fósforo e Nitrogênio. Possui uma estrutura porosa, que lhe confere grande área específica, e a habilidade de adsorver substâncias de origem orgânica e inorgânica, tanto na fase gasosa, quanto na fase líquida (STAHL, 1996; FERNANDES, 2007). No Brasil, é o adsorvente mais comumente utilizado na remoção de substâncias orgânicas em ETA (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Há uma variedade de materiais que podem ser utilizados na fabricação do carvão ativado, como madeira, casca de coco, sementes, osso de animais, carvão betuminoso e sub-betuminoso, coque, turfa, lignita, petróleo, plástico, pneus, etc. A fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização e a ativação. A carbonização, ou pirólise, é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500 e 800 °C. A ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C (BRANDÃO e SILVA, 2006).

A carbonização tem a finalidade de remover material volátil da matéria-prima, criar uma estrutura porosa inicial e ordenar a estrutura compacta do material carbonáceo. Ela ocorre em fornos estacionários com transferência de calor pelas paredes, fornos rotatórios com aquecimento interno ou externo e fornos contendo o material granular fluidificado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A Figura 3.3 mostra um esquema da etapa de carbonização na fabricação do carvão ativado.

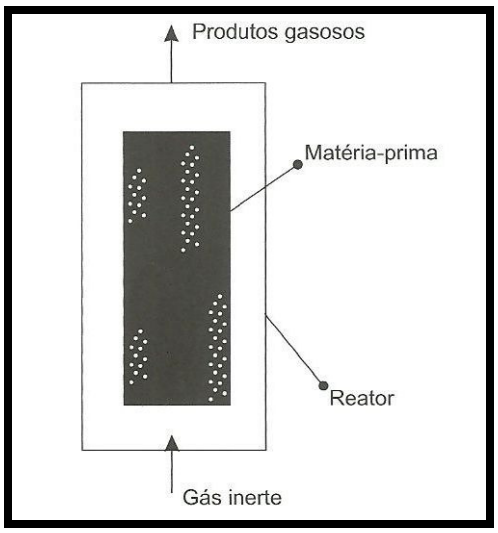



Figura 3.3: Esquema da etapa de carbonização na fabricação do carvão ativado.
Fonte: DI BERNARDO e DANTAS, 2005.

Como o carvão carbonizado possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida, há necessidade de sua ativação. A ativação pode ser física, química ou por plasma. Na ativação física são usados gases oxidantes (vapor, gás carbônico ou oxigênio) em temperaturas entre 900 e 1100 °C. Na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou ácido fosfórico antes da carbonização e na ativação assistida por plasma a frio, a matéria-prima é tratada com plasma frio com caráter oxidante antes da carbonização. No processo de ativação, a oxidação do carbono e dióxido de carbono produz um material altamente poroso, com uma superfície ativada. A ativação do carvão pode ser realizada em fornos a gás como o forno de estágios múltiplos, forno rotatório e forno com leito fluidificado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Na Figura 3.4 pode ser visualizado um esquema da etapa de ativação física (a) e química (b) na fabricação do carvão ativado.

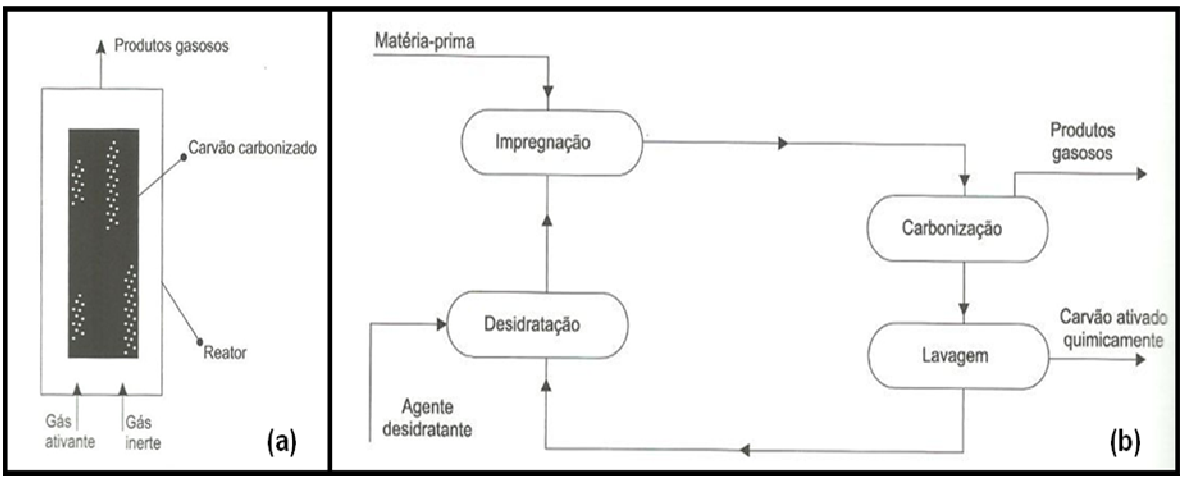



Figura 3.4: Esquema da etapa de ativação física (parte a) e química (parte b) na fabricação do carvão ativado.
Fonte: DI BERNARDO e DANTAS, 2005.

O carvão ativado encontra-se disponível em duas diferentes formas: pó e granular. O carvão ativado granular (CAG) possui grãos com tamanhos compreendidos entre 0,42 e 2,4 mm. Em geral, o coeficiente de desuniformidade varia de 1,5 a 2,0, o que favorece a estratificação durante a lavagem com água. O carvão ativado em pó (CAP) possui grãos com tamanhos mínimos de 0,01 e máximos de 0,1 mm e para sua utilização, é geralmente recomendada a preparação de uma suspensão. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Uma característica importante de um carvão ativado é a forma dos poros, que reflete sua capacidade de adsorção. Se os poros têm uma forma do tipo cônica, estes poros serão eficientes na adsorção simultânea de partículas grandes e pequenas. Mas poderão ser ineficientes se os poros do carvão tiverem uma estrutura cilíndrica, pois pode ocorrer a obstrução na entrada por uma molécula grande ou uma partícula coloidal (BRANDÃO e SILVA, 2006). Na Figura 3.5 é apresentado um grão de carvão ativado, no qual são destacados diferentes tipos de poros de acordo com:

i) Possibilidade de acesso de um fluido externo: poro fechado (a); poros abertos (b), (c), (d) e (f)

ii) Formato: cilíndrico (c) ou (f); garrafa (b); funil (d)

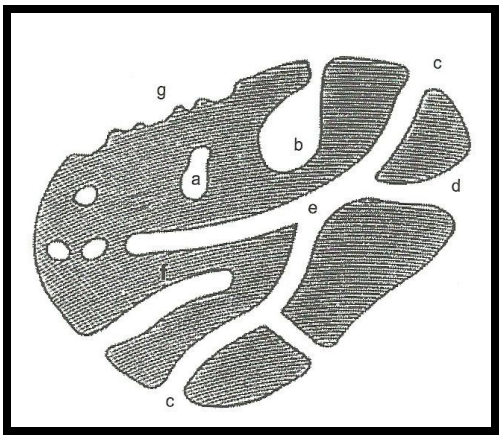



Figura 3.5: Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros.
Fonte: DI BERNARDO e DANTAS, 2005.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como:

- Macroporos: maior que 50 nm;
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm;
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm;
- Microporos primários: menor que 0,8 nm;

As características do carvão ativado dependem da origem do material empregado e do tipo de ativação. Os principais parâmetros utilizados para especificação de carvão ativado incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, o número de iodo (NI), número de melaço, índice de fenol, índice de azul de metileno (IAM), resistência à abrasão, teor de umidade (%), dureza,

conteúdo de cinzas (%), tamanho da partícula, entre outras. Entre os parâmetros que descrevem a capacidade adsortiva do carvão ativado, podem ser destacados (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BRANDÃO e SILVA, 2006):

a) Número de Melaço ou Índice de Descoloração: relacionado com a capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas de grande massa molar;
b) Índice de Fenol: expressa a quantidade de carvão ativado, geralmente em mg, necessária para diminuir a quantidade de fenol de 100 para 10 mg em solução aquosa;
c) Índice de Azul de Metileno: indica a capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno e está relacionado à área superficial dos mesoporos. Expreso em mg AM por g de carvão ativado;
d) Número de Iodo: expressa a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão ativado e geralmente está relacionado com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular. É expresso em mg de iodo por g de carvão ativado. A Norma Brasileira, EB-2133 da ABNT recomenda o valor de 600 mg/g como o valor mínimo do número de iodo para uso de carvões ativados em pó em estações de tratamento de água.

Embora os parâmetros citados sejam considerados os mais importantes para avaliar a capacidade adsortiva de um determinado tipo de carvão, o melhor indicador da potencialidade do uso de um tipo de carvão ativado para a remoção de compostos específicos da água é a **isoterma de adsorção** (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

### 3.3.2 O fenômeno da adsorção

A superfície de um líquido ou sólido possui um conjunto de propriedades características que são resultado da existência de forças intermoleculares não-balanceadas. Isto ocorre por que as moléculas, íons ou átomos da superfície de um

líquido ou de um sólido não apresentam todas as suas forças de atração contrabalançadas por interações com outras moléculas, íons ou átomos, como ocorre no interior do material. Como consequência destas forças, para tentar equilibrá-las, os sólidos e líquidos tendem a reter sobre suas superfícies, moléculas ou partículas quando entram em contato com gases ou com soluções (SHAW, 1975).

O fenômeno da concentração de uma dada substância na superfície de um sólido ou líquido é chamado de adsorção. As moléculas que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/líquido são denominadas adsorvato, enquanto o material sólido que exerce a atração é o adsorvente. No tratamento de água, diversos tipos de adsorventes são utilizados, destacando-se o carvão ativado, resinas de troca iônica, óxidos de metais e alumina ativada (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Quando um sólido finamente dividido é posto em contato com uma solução, a área da interface é muito grande e a adsorção provavelmente será bastante acentuada. Existe, geralmente, certa especificidade no processo, de modo que um soluto pode ser adsorvido seletivamente de uma mistura. Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (SHAW, 1975).

A quantidade de soluto adsorvida por certa quantidade de adsorvente, a uma temperatura constante, aumenta com a concentração da solução. Em muitos casos, a camada de moléculas adsorvidas é monomolecular, de forma que a adsorção cessa quando a superfície do adsorvente foi inteiramente recoberta. Se a reação for reversível, as moléculas continuam a se acumular na superfície até que se igualem as velocidades de reação nos dois sentidos, o que indicará a existência de equilíbrio, sem remoção adicional (SHAW, 1975; DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Uma das características mais importantes do processo de adsorção é a quantidade de substancias que podem ser retidas na superfície do adsorvente. A isoterma de adsorção é a representação da relação entre a quantidade de adsorvato

por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, sob temperatura constante. Há muitos modelos matemáticos que descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, sendo os mais comuns o de Freundlich e o de Langmuir (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BRANDÃO e SILVA, 2006;).

Freundlich estabeleceu uma equação que relaciona a quantidade de substância adsorvida, com a concentração da solução, para uma temperatura constante (SHAW, 1975). A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção. Esta relação é chamada de "Isoterma Clássica" ou "Isoterma de Freundlich" e apresenta a seguinte forma (DI BERNARDO e DANTAS, 2005):

$$q_e = K.\ C_e^{1/n} \qquad \text{Eq. 3.1}$$

ou

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n}\log C_e \qquad \text{Eq. 3.2}$$

Em que:

**$q_e$** é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, expressa em massa de adsorvato/massa de adsorvente (mg/g) ou moles de adsorvato/massa de adsorvente (moles/g);

**$C_e$** é a concentração do adsorvato na condição de equilíbrio, expressa em mg/Lou mol/L)

**K** e **n** são constantes experimentais determinados para um dado sistema adsorvato-adsorvente.

O parâmetro K está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente, enquanto n indica o grau de reversibilidade da adsorção, ou seja, a capacidade de dessorção do material adsorvido (FUKUHARA *et al.*, 2006; VERAS e BRANDÃO, 2007).

Fixando-se os valores de Ce e 1/n na Equação 1, quanto maior K maior a capacidade do carvão reter o adsorvato. Para valores fixos de Ce e K, compreende-se que quanto maior o valor de n mais forte será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Para valores de 1/n muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de $C_e$ e a isoterma de adsorção se aproxima da horizontal, com $q_e$ praticamente constante, de forma que o processo de adsorção é denominada irreversível. Se o valor de 1/n for muito elevado, a ligação adsortiva será fraca, e a isoterma apresentará uma maior inclinação com a horizontal, ou seja, pequenos incrementos de Ce implicam em grandes variações de qe. Nessa situação o valor de Ce exerce grande influência no processo (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BRANDÃO e SILVA, 2006). A Figura 3.6 mostra as configurações que as isotermas de Freundlich podem assumir em função de n.

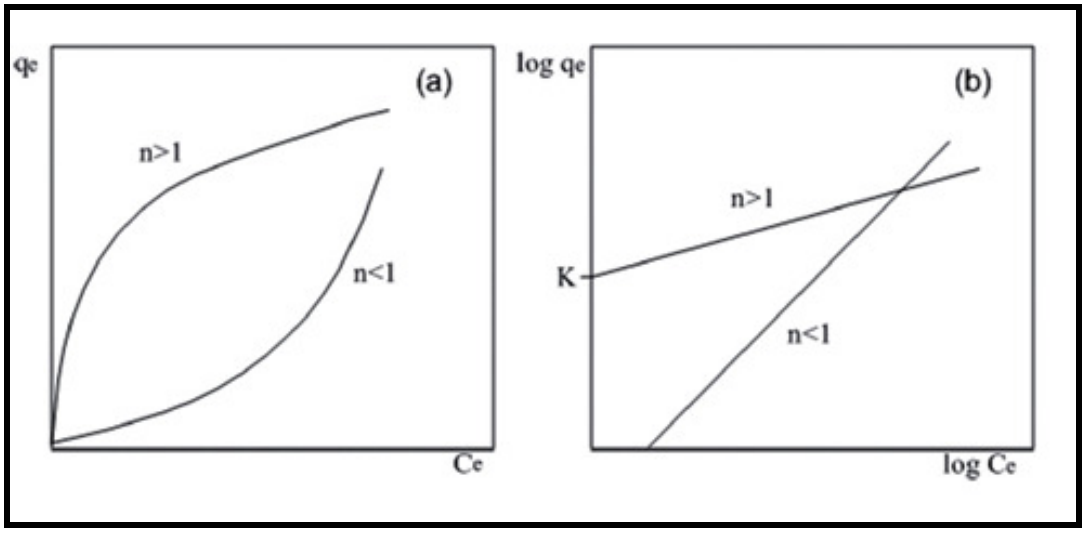



Figura 3.6: Isotermas de Freundlich (a) normal e (b) linearizada.
Fonte: BRANDÃO e SILVA, 2006.

A partir da equação de Freundlich, conclui-se que para valores maiores de $C_e$, tem-se um maior valor de $q_e$, no entanto, isto só é válido até a situação em que o adsorvente se aproxima do ponto de saturação. Na saturação, qe se torna constante, independentemente do aumento de $C_e$. Porém, não há certeza de que os valores

obtidos pela equação de Freundlich reproduzam fielmente a situação real em todo o período que antecede a saturação, por isso não é indicada a extrapolação da equação para intervalos de concentrações não testados (BRANDÃO e SILVA, 2006, YU *et al*., 2008).

Langmuir deduziu uma equação, a partir de considerações puramente teóricas, que recebeu o nome de "Isoterma de Langmuir" e é dada por:

$$q_e = \frac{q_{max}\, b\, C_e}{1 + b\, C_e} \qquad \text{Eq. 3.3}$$

ou

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}\, b\, C_e} + \frac{1}{q_{max}} \qquad \text{Eq. 3.4}$$

ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b\, q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{Eq. 3.5}$$

O coeficiente $q_{max}$ corresponde à concentração superficial em uma única camada de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de qe, e a constante b está relacionada à energia de adsorção e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção. Os valores de b e $q_{max}$ podem ser determinados experimentalmente ao se construir uma figura contendo $1/C_e$ em abcissas e $1/q_e$ em ordenadas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A Figura 3.7 mostra as configurações da isoterma de Langmuir na sua forma normal (Eq. 3.3) e linearizada (Eq. 3.4).

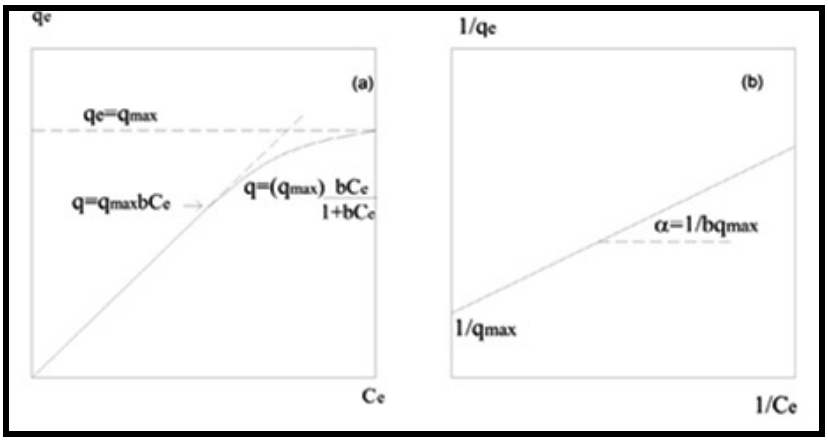



Figura 3.7: Isotermas de Langmuir (a) normal e (b) linearizada.
Fonte: BRANDÃO e SILVA, 2006.

A equação que geralmente melhor se ajusta aos dados experimentais no tratamento de água é a isoterma de Freundlich. Na isoterma de Freundlich uma grande quantidade de dados pode ser colocada de forma concisa para a avaliação de adsorventes. Já a equação de Langmuir muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente quanto a equação de Freundlich. Muitas vezes os valores de $q_{max}$ e b, determinados experimentalmente, não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície adsorvente e interações entre moléculas adsorvidas. O modelo assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea e todas as interações foram negligenciadas no desenvolvimento do modelo. (BRANDÃO e SILVA, 2006).

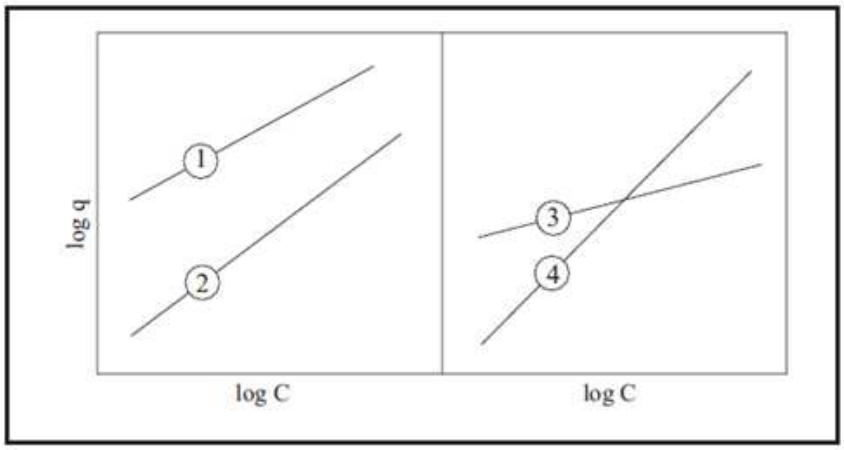



Figura 3.8: Esquemas de Isotermas de Freundlich.
Fonte: BRANDÃO e SILVA, 2006.

Na Figura 3.8, que representa isotermas de Freundlich em carvão ativado, o valor de $q_e$ do carvão 1 é maior que o do carvão 2 para a faixa de concentrações estudadas, mas em função da declividade, em concentrações elevadas, o carvão 2 produz melhor adsorção. O carvão 4, descrito pela isoterma com inclinação íngreme, é geralmente mais adequado para operação em colunas ou filtros em ETA do que usado sob a forma de pó. Ao contrário, um carvão com baixo valor de 1/n, como no caso do carvão 3 comparado ao carvão 4, revela menos dependência da concentração residual

de equilíbrio e pode ser mais adequado para o tratamento que aplica carvão ativado em pó. Para a maioria dos carvões o valor de n encontra-se entre 1,43 e 3,33. Se n for menor do que 1,0 ou 1/n maior do que 1,0, a adsorção de substâncias é considerada menos eficiente. (BRANDÃO e SILVA, 2006).

VERAS e BRANDÃO (2007) avaliaram a remoção de 17β-estradiol em 4 diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil. Testando 3 CAP de origem vegetal e 1 de origem animal, as autoras concluíram que a isoterma de Freundlich, quando comparada à isoterma de Langmuir, foi a que melhor representou a adsorção do hormônio nos CAP de origem vegetal. Já o CAP de origem animal não se adequou a nenhum tipo de isoterma testada, mesmo apresentando o melhor porcentual de remoção do composto. Os CAP vegetais apresentaram valores de K entre 0,09 e 2,52, estabelecida pela unidade $(\mu g/mg).(L/\mu g)^{1/n}$. Os valores de n permaneceram entre 0,45 e 1,53, praticamente distante da faixa comum aos carvões ativados, com exceção de n igual a 1,53. As autoras afirmam que a determinação do parâmetro n é essencial na avaliação das características de um carvão ativado. A utilização de CAP com valor de n elevado, mesmo apresentando capacidade adsortiva baixa, pode ser vantajosa no tratamento de água, pois ele apresentará uma capacidade maior de suportar efeitos externos que possam causar a reversibilidade da adsorção.

Avaliando a adsorção de estrona e 17β-estradiol em 2 tipos de carvão ativado e em diferentes matrizes, FUKUHARA *et al*. (2006) encontraram valores de n dentro da faixa comum ao carvão ativado, como 1,64 e 3,03 nas isotermas de Freundlich do 17β-estradiol em água deionizada. Os valores de K para o composto em água deionizada variaram entre 21,3 e 67,6. Segundo os autores, a constante K tende a aumentar quando a área superficial específica do CAP aumenta.

YU *et al.* (2008) ao estudar a adsorção dos compostos farmacêuticos naproxina, carbamazepina e do interferente endócrino 4-nonilfenol por carvão ativado granular, encontraram resultados contrários ao esperado e já descritos na literatura. Realizando testes de isotermas de Freundlich, Langmuir e isoterma mista (Langmuir-

Freundlich), os pesquisadores encontraram que as isotermas de Freundlich foram as que melhor reproduziram condições de sub-saturação do carvão ativado, adotando esse modelo de isoterma como padrão para o estudo. Os valores de n encontrados para o 4-nonilfenol em isotermas realizadas em água deionizada foram de 1,14 e 1,28 e os valores de K obtidos foram 2,49 e 4,44. A unidade corresponde ao K foi estabelecida como $(ng/mg)(L/ng)^{1/n}$.

Normalmente a isoterma de adsorção é determinada para um único composto, mas também pode ser determinada para misturas heterogêneas. Os compostos variam amplamente em sua afinidade pelo adsorvente e a forma da isoterma dependerá da quantidade relativa de compostos na mistura. Os compostos com maior afinidade pelo adsorvente podem ser removidos com pequenas dosagens e produzir grandes valores de $q_e$. Já os compostos com pouca afinidade pelo adsorvente só podem ser removidos com grandes dosagens, produzindo baixos valores de $q_e$. Os compostos que não têm afinidade pelo adsorvente produzem uma isoterma vertical com baixos valores de $C_e$ (BRANDÃO e SILVA, 2006).

Segundo FUKUHARA *et al.* (2006), é importante estimar o efeito de outras substâncias também presentes na água durante a adsorção. Em águas naturais, onde diversas substâncias estão presentes, a adsorbabilidade dos microcontaminantes é afetada negativamente. A quantidade de carvão ativado necessário para remover certa quantidade de um composto de interesse de uma mistura tende a ser maior do que se a adsorção ocorresse sem competição, pois parte da superfície do adsorvente é utilizada pelas substâncias competidoras. No tratamento de água, a maioria dos compostos a serem adsorvidos está em solução com outros compostos que também têm afinidade pelo adsorvente. A matéria orgânica naturalmente presente na água e substâncias inorgânicas como ferro, manganês e cálcio podem reduzir significativamente a capacidade de adsorção de microcontaminantes ao se depositarem na superfície do adsorvente e devido à competição, as substâncias presentes simultaneamente com o composto que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas (BRANDÃO e SILVA, 2006).

### 3.3.3 Adsorção em carvão ativado em pó

A presença de compostos orgânicos que conferem risco à saúde humana na água, como os interferentes endócrinos, pesticidas, toxinas, trialometanos e outros subprodutos da desinfecção, tem gerado grande interesse na técnica de adsorção, uma vez que o potencial de remoção desses compostos por carvão ativado em pó está acima de 90% na maioria dos casos, é mais eficiente que a coagulação e pode até mesmo ser mais eficiente que sistemas que utilizam nanofiltração em membranas (SCHAFER *et al.*, 2003; BODZEK e DUDZIAK, 2006). No entanto, o principal emprego do carvão ativado em estações de tratamento de água é na remoção de substâncias que causam gosto e odor, provocado por moléculas de MIB (metil isoborneol) e geosmina (FERREIRA FILHO, 1996).

A maior parte das substâncias que causam gosto e odor, cor, mutagenicidade e toxicidade, incluindo agroquímicos, geosmina, MIB e cianotoxinas em geral, pode ser adsorvida em carvão ativado. O conhecimento prévio das principais propriedades dos diferentes tipos de carvão ativado e a realização de ensaios em laboratório visando à remoção de substâncias específicas são imprescindíveis para a seleção do carvão ativado. Mas não se pode afirmar que qualquer tipo de carvão ativado (em pó ou granular) irá adsorver qualquer substância orgânica indesejável na água. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Como as instalações para o uso de CAP são menos onerosas que as de CAG, a aplicação pode ser sazonal, há flexibilidade na alteração da dosagem aplicada de acordo com as variações na qualidade da água e não há custos com regeneração do carvão, o uso do carvão ativado em pó foi largamente difundido nas ETA e assim selecionado para este estudo. Entretanto, a eficiência de adsorção do CAP é menor que a do CAG e a produção de lodo é maior (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O carvão ativado em pó pode ser adicionado em diferentes pontos de aplicação, como na captação, em tanques de contato na chegada de água bruta na estação, na unidade de mistura rápida ou na entrada dos filtros (BRANDÃO e SILVA, 2006). A aplicação do CAP é geralmente feita na entrada da ETA, mas uma possibilidade para aumentar o tempo de contato, permitindo a total utilização de sua capacidade adsortiva, em alguns casos, seria a adição na captação de água bruta. As partículas de CAP incorporam-se aos flocos do hidróxido metálico produzidos durante os processos de coagulação e floculação e, consequentemente, vão integrar o lodo, resíduo a ser devidamente tratado e disposto (WESTERHOFF *et al*., 2005). Salienta-se que há apenas a transferência de fase, permanecendo os contaminantes adsorvidos no CAP e, portanto, integrando o lodo em sua forma de disposição ou destinação final, que deve ser ambientalmente adequada.

Mistura eficiente, tempo de contato suficiente para garantir a adsorção dos contaminantes, interferência mínima com os demais produtos químicos utilizados no tratamento e nenhuma alteração prejudicial à qualidade final da água são critérios utilizados para a avaliação da escolha do ponto de aplicação do CAP, que apresentam vantagens e desvantagens. A aplicação do CAP na captação da água bruta, por exemplo, promove uma mistura eficiente do carvão com a água e um longo tempo de contato, mas algumas substâncias que seriam removidas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração podem ser adsorvidas, resultando em maior consumo de CAP (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BRANDÃO e SILVA, 2006).

Já a aplicação na chegada de água bruta na ETA tem como vantagem um melhor controle da dosagem que no caso anterior, mas ainda promove um maior consumo de CAP. A aplicação na unidade de mistura rápida na ETA causa uma mistura eficiente e o tempo de contato é razoável, no entanto pode haver uma possível redução na taxa de adsorção pela interferência do coagulante e o tempo de contato às vezes insuficiente para remover certas substâncias, além disso, substâncias que seriam coaguladas podem ser adsorvidas. A aplicação do CAP também pode ser feita através de uma câmara de adsorção, projetada para um tempo de contato determinado, mas

este tem seu custo mais elevado que as alternativas anteriores. O uso mais eficiente do CAP é aquele aplicado depois da decantação, quando a maioria das substâncias que poderiam competir na adsorção foi removida, no entanto essa alternativa provoca o aumento da carga de sólidos retidos nos filtros e a redução da carreira de filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A Figura 3.9 ilustra os principais locais de aplicação de CAP no tratamento de água.

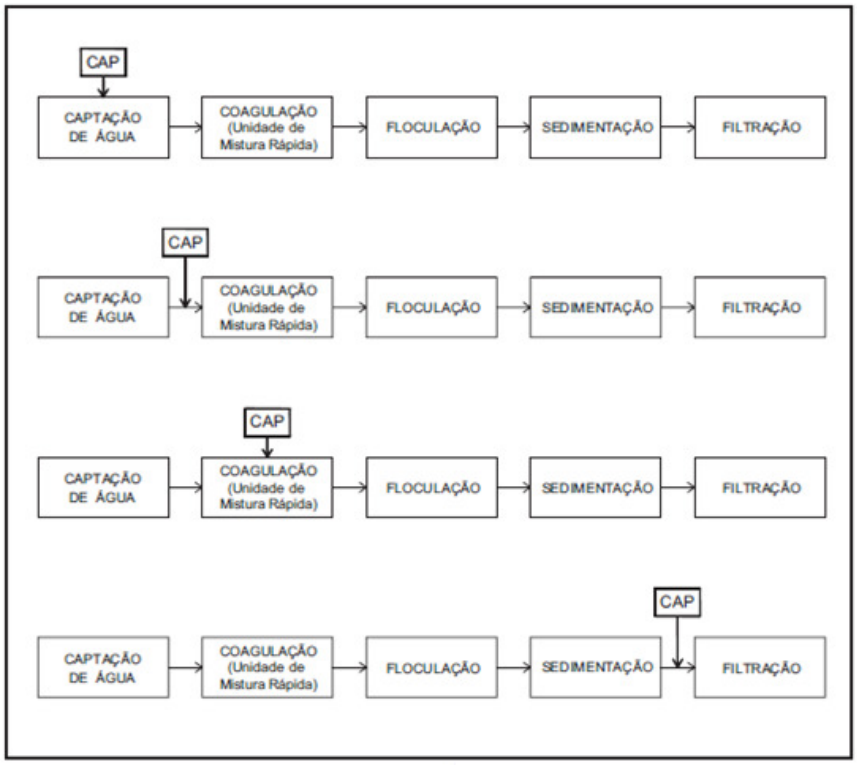


Figura 3.9: Possíveis locais de aplicação de CAP no tratamento de água.
Fonte: BRANDÃO e SILVA, 2006.

A isoterma de adsorção de Freundlich de uma substância em um carvão ativado pode ser usada para determinar a dosagem necessária para alcançar a concentração mínima desejada da substância no tratamento de água. A dosagem mínima de CAP pode ser estimada por (DI BERNARDO e DANTAS, 2005):

$$D_{CAPmin} = \frac{C_0 - C_e}{q_{e,\ max}} \qquad \text{Eq. 3.6}$$

Em que:

$\mathbf{D_{CAPmin}}$ é a dosagem mínima de CAP (mg/L);

$\mathbf{C_0}$ e $\mathbf{C_e}$ são as concentrações do contaminante no afluente e no efluente, respectivamente (mg/L);

$\mathbf{q_{e,\ Max}}$ é a capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Freundlich (mg/g)

Diante da comprovada presença de agentes potencialmente estrogênicos na água dos mananciais de Campinas e da relativamente baixa eficiência do tratamento convencional em removê-los da água, considera-se que há necessidade premente de se desenvolver estudos de tratabilidade empregando-se processos complementares, como a adsorção em carvão ativado.

## 3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS

### 3.4.1 Método de extração em fase sólida

A determinação de métodos acurados na identificação de interferentes endócrinos ainda é um assunto em debate e desenvolvimento no meio acadêmico e científico. Para a determinação desses compostos na água em nível-traço (µg/L ou ng/L), é usualmente utilizado o método de extração para concentrar e extrair os compostos-alvo (BOLONG *et al.,* 2009).

O método de extração em fase sólida (EFS), do inglês *solid phase extraction* (SPE), é atualmente a metodologia mais utilizada por pesquisadores (GHISELLI, 2006; FERNANDES, 2007; HAO *et al*., 2007; RAIMUNDO, 2007; GEROLIN, 2008; BRICIU *et al*., 2009; ROSSNER *et al.,* 2009; AZZOUZ *et al*., 2010; SAHA, *et al*., 2010; GROVER *et al*., 2011; HUERTA-FONTELA *et al.,* 2011; WANG *et al*., 2011) e recomendada por entidades internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental (USEPA), o

departamento de Pesquisa Geológica (USGS) e o Laboratório Nacional de Qualidade da Água (NWQL) dos EUA (GHISELLI, 2006; CHANG *et al*., 2009; WATERS, 2010), na análise de compostos com potencial estrogênico.

A EFS utiliza uma fase sólida como sorvente seletivo para separar substâncias presentes em amostras líquidas ou gasosas, aderindo-as em sua superfície através de adsorção. A fase sólida é geralmente composta por materiais poliméricos e é acondicionada em embalagens em forma de tubos ou cartuchos. Antes da utilização de um cartucho de EFS, a fase sólida é purificada com uma solução de lavagem para remover componentes indesejáveis e então condicionada para receber a amostra. A dessorção entre os analitos e a fase sólida ocorre através da eluição com um solvente orgânico específico, como exemplificado na Figura 3.10. Um dos parâmetros mais importantes na aplicação do método EFS é a seleção de um adsorvente sólido adequado para os compostos-alvo, bem como o uso de solventes para lavagem e eluição (CHANG *et al*., 2009).

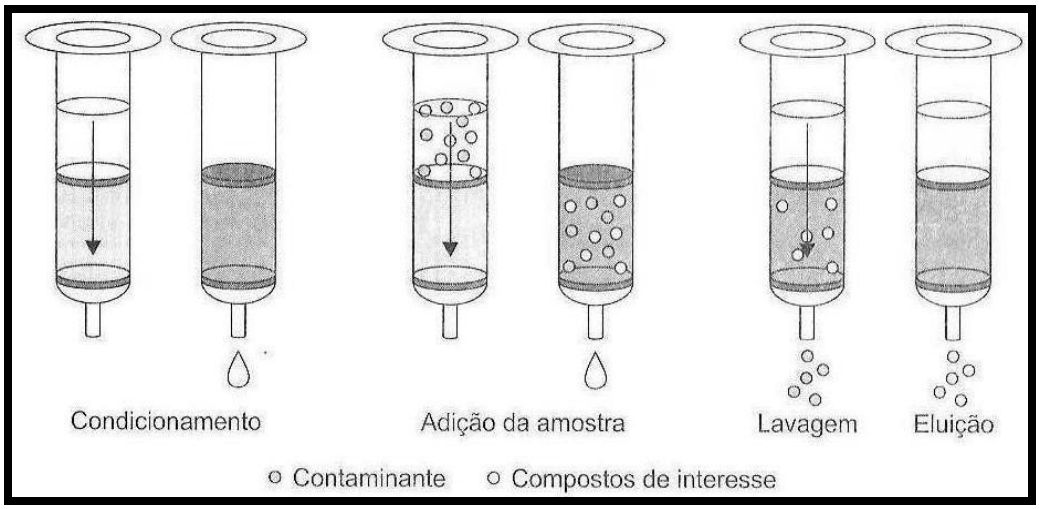


Figura 3.10: Etapas do método de extração em fase sólida.
Fonte: Adaptado de GEROLIN, 2008.

Para evitar a ruptura da adsorção, o número de sítios ativos disponíveis na fase sólida deve exceder o número de moléculas a serem adsorvidas. Assim, a capacidade

de cartuchos para EFS deve ser confirmada antes da aplicação, através de testes de recuperação. Dependendo do tipo de cartucho, as taxas de recuperação de analitos idênticos podem variar entre 10 e 90%. A vazão da amostra através do cartucho também é um parâmetro importante durante o método de extração em fase sólida. Ele deve ser calibrado para permitir um tempo de contato mínimo entre os analitos e o adsorvente. As típicas taxas de fluxo empregadas neste processo são 3 a 10 ml/min (CHANG *et al*., 2009).

Anteriormente, o método tradicional de análise para contaminantes orgânicos em amostras de água era a extração líquido-líquido (ELL), que utiliza solvente orgânico para a separação dos compostos. O método EFS é mais rápido e mais eficiente do que ELL. Além disso, a EFS requer menos solvente, produzindo menores quantidades de resíduos tóxicos (CHANG *et al*., 2009).

### 3.4.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

A quantificação e a identificação dos interferentes endócrinos se tornaram possíveis a partir do desenvolvimento de técnicas analíticas sofisticadas, tais como a cromatografia e a espectrometria de massas (EM). Devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais, a cromatografia ocupa um lugar de destaque entre os modernos métodos de análise. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, baseada nas velocidades de migração desses componentes em um sistema bifásico. Enquanto uma das fases permanece estacionária, a outra se move através dela, distribuindo os componentes da mistura pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais dos componentes (COLLINS, 2006).

O método cromatográfico apresenta diversas modalidades e entre as mais conhecidas e empregadas, estão a cromatografia em camada delgada, gás-líquido, por troca iônica, de partição, gasosa e líquida. O princípio básico da técnica permanece o mesmo, e as variações são classificadas por critérios como o mecanismo de separação envolvido e os diferentes tipos de fases utilizadas (GUIOCHON e GUILLEMIN, 1990; COLLINS, 2006).

O primeiro método cromatográfico utilizado para a determinação de hormônios foi a cromatografia gasosa (CG). Os métodos mais sensíveis de análise de compostos com potencial estrogênico em amostras de água foram desenvolvidos utilizando-se cromatografia gasosa acoplada a detector seletivo de massas (CG-EM), cromatografia líquida acoplada a detector seletivo de massas (CL-EM) e espectrometria de massas (EM). Entre as técnicas mais complexas de cromatografia gasosa, CG-EM é a mais popular, assim, é amplamente utilizada para determinação desses compostos. CL-EM tem sido considerada a técnica analítica mais promissora na determinação de interferentes endócrinos, no entanto, é prejudicada pelo elevado custo dos equipamentos frente ao custo da CG-EM (BRICIU, 2009).

A cromatografia gasosa é a metodologia mais aplicada na determinação e monitoramento de compostos potencialmente estrogênicos na água, pois está presente na maioria dos laboratórios pelo mundo. Essa técnica é considerada como uma das mais sensíveis e confiáveis entre as comumente utilizadas em pesquisas ambientais (BRAUN *et al*., 2003; HAO *et al*., 2007 BRICIU *et al*., 2009; AZZOUZ *et al*., 2010;).

Na cromatografia gasosa, gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa. A amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária, por meio de um sistema de injeção. As substâncias da amostra são vaporizadas pelo uso de temperaturas convenientes no local de injeção e na coluna e, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas na coluna. Uma corrente de gás que passa

continuamente pela coluna arrasta a amostra vaporizada através da coluna e as substâncias chegam à saída da coluna em tempos diferentes. A detecção e quantificação dessas substâncias são obtidas por um detector na saída da coluna, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados, fornecendo um cromatograma. Em um cromatograma ideal, os picos devem estar separados e simétricos, mas na prática, pode haver uma separação deficiente na coluna, causando a sobreposição parcial dos picos e picos com assimetria frontal ou caudas (BONATO, 2006). O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 3.11.

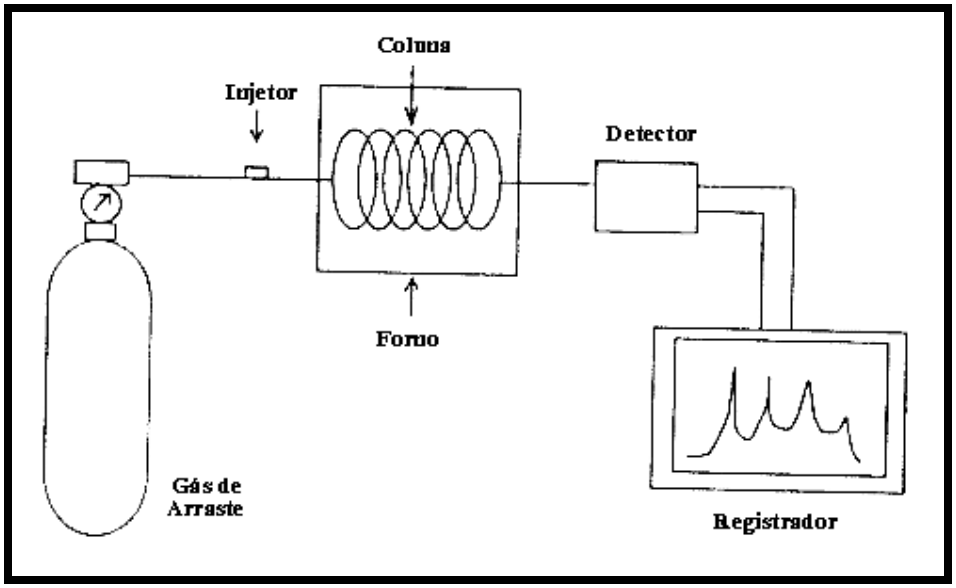



Figura 3.11: Esquema de um cromatógrafo a gás, composto por uma fonte de gás, injetor, coluna, forno, detector e registrador de dados.
Fonte: GOUVEIA e SERIACOPI, 2011

A fase móvel, composta por um gás, torna possível um equilíbrio rápido entre ela e a fase estacionária, fazendo da cromatografia um sistema altamente eficiente. O gás de arraste deve ser inerte e não interagir com a amostra ou a fase estacionária. Também deve ser barato, disponível e compatível com o detector usado. Os gases mais usados como fases móveis são nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio, mantidos em um cilindro sob alta pressão. O gás de arraste deve também apresentar alta pureza

(> 99,999%), sendo aconselhável o uso de filtros contendo sílica gel ou peneira molecular, entre o cilindro e o instrumento para eliminar traços de água, hidrocarbonetos e oxigênio (BONATO, 2006). O oxigênio é a impureza mais perigosa e onipresente em uma coluna cromatográfica. Segundo GUIOCHON e GUILLEMIN (1990), a presença de oxigênio gera efeitos nocivos sobre a estabilidade da fase estacionária, tornando-a mais polar e seletiva, o sinal se torna mais ruidoso e picos negativos podem aparecer. Em um cromatógrafo a gás, a temperatura da coluna pode permanecer constante ou sofrer uma variação, linear ou não (cromatografia gasosa com temperatura programada). A programação de temperatura melhora a separação e diminui o tempo de análise, fazendo que haja maior simetria nos picos e melhor detectabilidade para aqueles picos com tempos de retenção excessivamente longos sob condição de temperatura constante. A análise inicia-se com a coluna em uma temperatura mais baixa para que solutos de baixo ponto de ebulição possam eluir como picos separados e, durante a análise, a temperatura da coluna é aumentada, diminuindo a retenção de substâncias de maior ponto de ebulição (BONATO, 2006).

A cromatografia gasosa pode ser realizada empregando-se colunas recheadas ou capilares. A coluna cromatográfica é um tubo longo, contendo a fase estacionária. Esse tubo pode ser de cobre, aço inoxidável, alumínio, vidro, sílica fundida, politetrafluoretileno (PTFE), etc. Idealmente, o material de construção da coluna não deve interagir com o recheio, nem com as substâncias presentes na amostra. As colunas recheadas são constituídas por tubos de vidro, aço inox, ou, mais raramente, cobre, com diâmetros internos de 1 a 4 mm e recheadas com uma fase estacionária sólida ou líquida, nesse último caso, dispersa em um suporte sólido. As colunas capilares são preparadas com capilares de diâmetro interno de 0,10, 0,25, 0,32, 0,53 e 0,75 mm e comprimentos de 10 a 100m, com a fase estacionária espalhada, ou imobilizada na parede interna do capilar. As colunas capilares são empregadas na grande maioria das aplicações. O material de construção dessas colunas pode ser aço inoxidável, vidro ou sílica fundida, com recobrimento de um material protetor, geralmente poliimida. A sílica fundida é preferida por ser altamente inerte, pura e produzir colunas flexíveis (BONATO, 2006).

A cromatografia gasosa pode ser classificada em cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido, de acordo com o tipo de fase estacionária empregada. Na cromatografia gás-sólido, a fase estacionária é um sólido com grande área superficial e a separação baseia-se em mecanismos de adsorção das substâncias nesse sólido. Os adsorventes mais comumente utilizados em cromatografia gás-sólido são alumina, gel de sílica, zeólitas sintéticas, carvão ativado, carbono grafitado e diversos polímeros porosos (GUIOCHON e GUILLEMIN, 1990). A cromatografia gás-sólido é usada principalmente na análise de gases permanentes e compostos apolares de massa molar baixa. Na cromatografia gás-líquido, a fase estacionária é um líquido pouco volátil, termicamente estável, espalhado ou imobilizado a um suporte sólido ou às paredes das colunas capilares. A separação baseia-se em mecanismos de partição das substâncias entre a fase líquida e a fase gasosa (BONATO, 2006).

Uma vez escolhido o método de retenção (sólido ou líquido), a fase estacionária deve ser selecionada seguindo alguns requisitos gerais, como ser quimicamente compatível com a amostra, ter baixa pressão de vapor e/ou taxa de decomposição e apresentar diferentes retenções para os compostos, para garantir a completa separação das substâncias (GUIOCHON e GUILLEMIN, 1990).

Após a separação da amostra na coluna, as substâncias chegam ao sistema de detecção. O detector é essencialmente composto por um sensor, que transforma as mudanças na composição do eluente em tensão ou corrente que podem ser medidos e registrados. Uma das mais importantes propriedades de um detector é sua seletividade: idealmente, detectores não seletivos devem responder igualmente a todos os compostos, de modo que o sinal do detector é um perfil da concentração do eluente. O detector deve ser sensível, reprodutível e confiável. Idealmente, ele deve dar resposta proporcional à concentração das substâncias e ter resposta rápida. Não existe um detector ideal. Na prática, os detectores são caracterizados por seu ruído, os seus fatores de resposta e sua faixa linear. Existem duas classes de detectores, que são dependentes da resposta proporcional à concentração das substâncias no gás de arraste. A primeira classe é formada por detectores não destrutivos, como o detector

por condutividade térmica e captura eletrônica. Já a segunda classe é formada por detectores destrutivos, como o detector por ionização de chama, fotométrico, espectrômetro de massas e o detector termiônico (GUIOCHON e GUILLEMIN, 1990).

Algumas características importantes dos detectores são indicadas a seguir (BONATO, 2006)

a) Seletividade: os detectores podem responder a todas as substâncias, geralmente medindo a variação da composição do gás de arraste que sai da coluna, e, nesse caso, são ditos “de resposta universal”. Detectores seletivos respondem a apenas uma classe de substâncias e têm maior detectabilidade que os universais. Existem também os detectores específicos, que respondem a um (ou a poucos) elemento (s), independentemente das substâncias que os contêm.
b) Sensibilidade: é a mudança na resposta do detector em função da quantidade detectada. Os detectores são classificados em duas categorias, de acordo com seu princípio de operação. Os detectores cuja resposta é independente da vazão da fase móvel são ditos sensíveis à velocidade de fluxo de massa. Nos detectores sensíveis à concentração, a resposta varia em função da vazão da fase móvel.
c) Ruído: são deflexões da linha de base num certo período de tempo, representando efeitos eletrônicos do sistema de detecção. Esse ruído pode ser estático, quando representa a instabilidade do detector isolado do cromatógrafo, e/ou dinâmico, observado em condições normais de operação. Idealmente, ambos os valores devem ser próximos.
d) Quantidade mínima detectável: alguns detectores conseguem detectar quantidades de uma substância na ordem de picogramas ($10^{-12}$ g), ou menos, enquanto outros detectam apenas $10^{-8}$ g. O nível de ruído do detector determina essa quantidade mínima detectável, definida como a quantidade de amostra que gera uma resposta três vezes maior que o nível de ruído. A quantidade mínima detectável é dependente de parâmetros relacionados com a coluna e pode ser usada para comparar detectores quanto à sua resposta quantitativa.

e) Faixa linear: é definida como a razão entre a maior e a menor concentração da amostra, onde a resposta do detector é linear (desvio de 5%). O detector deve responder de maneira linear a uma grande faixa de concentração da substância presente na amostra.
f) Outras características: os detectores devem ser, quando possível, insensíveis a alterações de vazão e temperatura e, também, resistentes à condições de trabalho.

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias em uma mesma amostra. A cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados em concentrações que variam de picogramas a miligramas. No entanto, a identificação dos compostos separados é carente, necessitando, muitas vezes, de técnicas auxiliares para a identificação segura das substâncias presentes na amostra. O uso de detectores seletivos provou ter grande sucesso na identificação de substâncias (BONATO, 2006; GUIOCHON e GUILLEMIN, 1990).

A técnica que demonstrou mais notoriedade nessa área foi o acoplamento de um espectrômetro de massas a um cromatógrafo a gás (CG-EM). Esta técnica é a mais reportada em análises de compostos com potencial estrogênico (AZZOUZ et al., 2010; BRAUN et al., 2003; BRICIU et al., 2009; HAO et al., 2007, PIETROGRANDE e BASAGLIA, 2007).

A CG-EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas) é composta por um cromatógrafo a gás, uma interface para ligação dos dois sistemas, uma câmara de ionização onde os íons são formados, uma câmara mantida sob vácuo onde ocorre a separação destes e um detector seletivo de massas, acoplado a um sistema de registro com um programa para a interpretação dos dados obtidos (BONATO, 2006). A Figura 3.12 mostra um esquema básico do cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas.

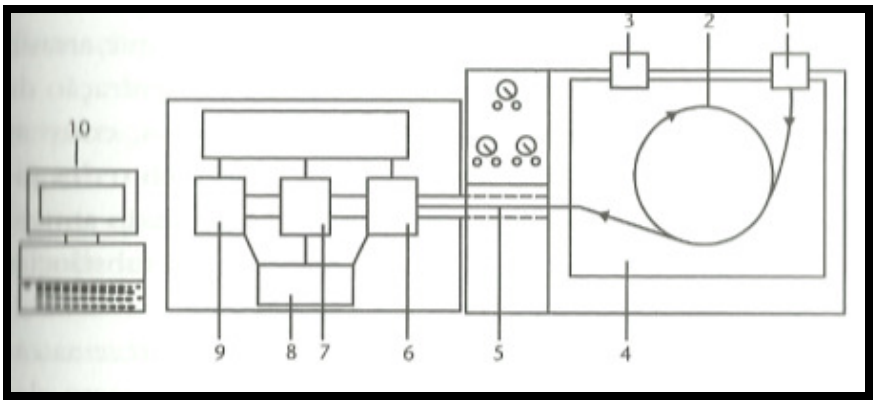



Figura 3.12: Esquema de um equipamento CG-EM. 1: injetor; 2: coluna; 3: detector convencional (opcional); 4: forno; 5: interface; 6: câmara de ionização; 7: analisador de massas; 8: sistema de vácuo; 9: sistema para detecção; 10: sistema para controle do equipamento, registro e tratamento dos dados.
Fonte: BONATO, 2006.

Os equipamentos CG-EM operam com colunas capilares. Com um acoplamento perfeito, deve ter a mesma resolução obtida quando se empregam detectores convencionais. Nenhum composto deve ter sua natureza química alterada até o momento de entrar na câmara de ionização. A conexão entre as técnicas pode ser feita através de conexão direta com divisores abertos. O acoplamento direto é possível com vazões da fase móvel da ordem de 1-5 mL/min. Existe uma separação entre o final da coluna e a entrada do espectrômetro de massas, e essa região é purgada com hélio, que arrasta parte da fase móvel, fazendo que haja uma concentração da amostra. Esse sistema possui inúmeras vantagens, como a não existência de alargamento dos picos nessa região, e o final da coluna está sob pressão atmosférica, não havendo mudanças na retenção das substâncias presentes na amostra (BONATO, 2006).

Na câmara de ionização acontece a ionização das moléculas, feita principalmente por impacto eletrônico ou ionização química. Essa câmara é aquecida para evitar a condensação da amostra e mantida sob vácuo para que os íons formados não colidam com outras moléculas neutras que não foram ionizadas. A identificação das moléculas por impacto eletrônico é o método preferido para sistemas de detecção em cromatografia gasosa (BONATO, 2006).

No método de impacto eletrônico, um fluxo de elétrons com energia de ionização específica é produzido por um filamento de tungstênio ou rênio aquecido. Esses elétrons colidem com as moléculas da amostra, provocando a ionização, bem como a fragmentação delas. Essa técnica é a mais apropriada para análises focadas em obter o limite máximo de resíduos e para identificação e quantificação simultânea de um grande número de analitos alvo (BONATO, 2006; PIETROGRANDE e BASAGLIA, 2007).

Quando o íon molecular formado é instável sob as condições de impacto eletrônico, emprega-se a ionização química. A ionização química é um modo suave de ionização e fornece informações sobre o padrão de fragmentação da estrutura das moléculas e seus metabólitos. A ionização é produzida por reações íon-molécula, entre a molécula neutra da amostra e íons provenientes de reagentes presentes na câmara de ionização. Os reagentes formam íons devido ao impacto eletrônico, e esses íons formados colidem com a amostra. Para favorecer esse tipo de mecanismo, a concentração do reagente é suficientemente maior que a da amostra, de modo que praticamente apenas as moléculas do reagente são ionizadas por impacto eletrônico. Nesse caso, a pressão na câmara de ionização é maior, para favorecer a reação íon-molécula (BONATO, 2006; PIETROGRANDE e BASAGLIA, 2007).

Quando formados, os íons deixam a câmara de ionização e entram em um outro compartimento (analisador de massas), onde são separados de acordo com a razão massa/carga, através da imposição de um campo elétrico ou magnético externo. Depois de separados, os íons são detectados e um sistema sofisticado processa os dados obtidos, fornecendo informações qualitativas e quantitativas (BONATO, 2006).

Em muitos métodos, a detecção do EM é otimizada pelo desenvolvimento de um modo de monitoramento de íons selecionados, (SIM – *Selected Ion Monitoring*). Esse método é utilizado quando os compostos presentes na amostra são previamente identificados no modo de varredura do CG-EM e se deseja proceder à quantificação de um ou mais desses compostos. No modo SIM, apenas os fragmentos específicos de um

ou mais compostos são selecionados pelo analisador de massas e então detectados. A utilização do modo SIM melhora a sensibilidade das análises quantitativas e torna a técnica extremamente seletiva (PIETROGRANDE e BASAGLIA, 2007).

As informações qualitativas são obtidas através da interpretação dos espectros de massas, que é característico da substância e pode ser comparado a espectros de massas de padrões analíticos analisados simultaneamente, ou provenientes de bibliotecas armazenadas no computador. O sistema de dados também constrói cromatogramas convencionais a partir dos dados obtidos, que são utilizados para a quantificação dos compostos da amostra (BONATO, 2006).

## 3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Para garantir que um método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre seus resultados, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação (RIBANI *et al*., 2004). A validação do método analítico é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (BARROS, 2002). O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito. A validação deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos (BRITO *et al*., 2003). A validação de métodos é um aspecto vital da garantia da qualidade analítica.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) fornece uma resolução – Resolução ANVISA RE nº 889 de 29 de maio de 2003 – para a validação de metodologia para ensaios de bioequivalência de fármacos em matrizes biológicas (plasma, sangue, urina, etc.) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003). Como estas matrizes são consideradas complexas em função dos diversos interferentes presentes, e este mesmo comportamento é observado nas águas

provenientes de rio, pode-se validar o método a ser empregado na determinação de interferentes endócrinos em água bruta baseando-se na referida norma (CORDEIRO, 2009). O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) também disponibiliza um guia para o procedimento de validação de métodos analíticos, através do documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março de 2003 (RIBANI *et al*., 2004).

No processo de validação do método analítico alguns parâmetros são investigados a fim de demonstrar o desempenho do método, dentre os quais são normalmente aplicados: seletividade; linearidade e faixa linear; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez. (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; BARROS, 2002; RIBANI *et al*., 2004). Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito (RIBANI *et al*., 2004). A estratégia a ser adotada para a determinação desses parâmetros depende do propósito e da natureza do método. (BRITO *et al*., 2003).

### 3.5.1 Seletividade

A seletividade do método analítico é a capacidade de medir com exatidão o analito de interesse em presença de outros componentes ou interferentes que possam estar presentes na matriz da amostra como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, e outros compostos de propriedades similares eventualmente presentes. A seletividade garante que a resposta (em análises cromatográficas, o pico atribuído ao analito) seja originada exclusivamente pelo composto de interesse. Quando um procedimento cromatográfico é utilizado, deve-se apresentar cromatogramas representativos a fim de demonstrar o grau de seletividade (SARTORATTO, 2006).

### 3.5.2 Linearidade e faixa linear

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de correlação do gráfico analítico (BARROS, 2002).

O gráfico analítico deve apresentar os dados estatísticos de intersecção, da equação da regressão linear (**y = ax + b)**, o coeficiente de correlação **(R)** e a concentração estimada das soluções-padrão. Assim, torna-se necessário o uso de número suficiente de soluções-padrão para definir adequadamente a relação entre a concentração e a resposta. O gráfico analítico pode ser construído usando-se, no mínimo, cinco valores de concentração enquadrados no intervalo definido. A suposição clássica do gráfico de calibração é que a resposta instrumental está linearmente relacionada com a concentração do padrão. Julga-se satisfatória a linearidade do gráfico quando o coeficiente de correlação da reta obtida não é estatisticamente diferente da unidade (9) (BRITO, *et al*., 2003). Considera-se:

R = 1 Correlação perfeita
0,91 < R < 0,99 Correlação fortíssima
0,61 < R < 0,91 Correlação forte
0,31 < R < 0,60 Correlação média
0,01 < R < 0,30 Correlação fraca
R = zero Correlação nula

Em qualquer técnica instrumental, a relação linear simples só é válida em um determinado intervalo de concentração da espécie analisada. Este intervalo no qual se pode construir uma curva analítica linear é chamada de faixa linear dinâmica, corresponde à faixa do maior ao menor nível de concentração onde a sensibilidade do método pode ser mantida constante (SARTORATTO, 2006).

### 3.5.3 Precisão

A precisão representa o grau de dispersão entre resultados obtidos para uma mesma amostra analisada repetidas vezes em condições idênticas (SARTORATTO, 2006). A precisão pode ser estimada pelo desvio padrão relativo ($S_R$):

$$S_R = 100 \times \frac{S}{X} \qquad \text{Eq. 3.7}$$

Em que:
**$S_R$** é a estimativa do desvio padrão relativo;
**S** é o desvio padrão;
**X** é a média dos valores

Para definir os critérios de aceitação no estudo de precisão, pode ser usada a equação de Horwitz, que indica que a precisão decresce quando a concentração do analito decresce (BARROS, 2002):

$$S_R = 2^{(1-0.5\,logC)} \qquad \text{Eq. 3.8}$$

Em que:
***C*** é a concentração e **$S_R$** a estimativa do desvio padrão relativo.

Segundo ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003), o valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 15%.

### 3.5.4 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança (ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão). Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços (RIBANI *et al*., 2004). A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença porcentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003):

$$Exatidão = \frac{concentração\ média\ experimental}{concentração\ teórica} \times 100 \qquad \text{Eq. 3.9}$$

A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros) (BRITO, *et al*., 2003).

### 3.5.5 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção pode ser determinado mediante a razão-sinal/ruído, o desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular e por processos estatísticos. A forma mais conveniente para o cálculo do LD é através da relação sinal/ruído (S/R). O sinal/ruído pode ser aplicado somente para processos analíticos que exibem linha de base. A determinação da razão sinal/ruído é realizada por meio da comparação dos sinais medidos da amostra com baixas concentrações conhecidas do analito com as do

branco, estabelecendo-se a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado. O LD é definido como a concentração de analito a partir da qual S/R = 3, sendo o resultado expresso como a concentração do analito na amostra (BRITO, *et al*., 2003).

A menor concentração de um analito que pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis representa o limite de quantificação (LQ). Assim como o LD, pode ser avaliado através da relação sinal/ruído, sendo usualmente considerado como a concentração a partir da qual S/R=10 (SARTORATTO, 2006).

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

## 4.1 MATERIAL

O material utilizado para a realização deste trabalho está especificado a seguir:

i. **Solventes:** Metanol P.A. ACS e Acetato de Etila P.A. ACS (Ecibra, Brasil).
ii. **Padrões:** 17β-estradiol 98% e 17α-etinilestradiol 98% provenientes da *Sigma-Aldrich®*, EUA e 4-nonilfenol proveniente da *Supelco™*, EUA;
iii. **Carvão ativado em pó (CAP):** selecionados dois tipos dentre os regularmente utilizados pela SANASA nas estações de tratamento de água em Campinas, aqui denominados: **CAP A** (Brascarbo, Brasil) e **CAP B** (Madecarbo, Brasil).
iv. **Material para Extração em Fase Sólida:** Cartuchos SEP-PAK C-18 (*Waters®*, EUA); Membrana de acetato de celulose 0,45 µm 47mm (*Millipore®*, EUA); Membrana de fibra de vidro 1,0 µm 47mm (*Schleicher & Schuell*); Papel de filtro comum.
v. **Vidraria e outros materiais:** Pipetas volumétricas de 1 mL, 2mL, 5mL, 10 mL, e 25 mL; Balão volumétrico de 2mL, 10 mL, 25 mL, e 50 mL; Frascos coletores de 4 L; Reservatório plástico de 30 L para captação de água bruta;
vi. **Equipamentos:** Agitador *Jar-test* (modelo LDB, Nova Ética, Brasil); Analisador de COT (modelo 5000A, *Shimadzu*, EUA) Balança Analítica (modelo AE-163, Mettler, Brasil); Bomba de vácuo (modelo MA 057, Marconi, Brasil); Banho Ultrassom (*Unique*, Brasil); Cromatógrafo a Gás (modelo HP-6890) acoplado a detector seletivo de massas (modelo HP-5975, ambos da *Agilent Technologies®*, EUA); Deionizador de água (modelo Milli-Q Academic, *Millipore®*, EUA); Digestor

para DQO, Espectrofotômetro UV-visível (modeloa DR4000) e Turbidímetro (modelo 2100N, ambos da *Hach®*, EUA); Manifold para extração em fase sólida (*Alltech®*, Inglaterra); pHmetro digital de bancada (modelo 810A, *Orion®*, EUA); Rotaevaporador (modelo R-215, *Buchi®*, Suiça); Sistema de extração composto por frascos âmbar de 4L, linha de vácuo e tubos de silicone; Sistema de filtração a vácuo (*Millipore®*, EUA);

Toda a vidraria utilizada na parte experimental deste trabalho foi limpa por imersão em uma solução aquosa de detergente laboratorial 5%, por um período mínimo de 2h, e depois exaustivamente enxaguada com água de torneira e água deionizada (Milli Q®) antes de sua utilização, evitando possíveis desvios de resultados pela presença de interferentes. As soluções contendo os interferentes endócrinos foram preparadas a partir dos reagentes puros tal como recebidos utilizando as técnicas usuais de volumetria.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Desenvolvimento da pesquisa

#### 4.2.1.1 Locais do desenvolvimento da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida em laboratórios distintos, cada qual com sua finalidade, como descrito a seguir:

i. Laboratório de Saneamento (LABSAN) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, para análises físico-químicas de amostras de água bruta do Rio Atibaia em Campinas;

ii. Laboratório de Protótipos (LABPRO) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, para o desenvolvimento do estudo das isotermas de adsorção e dos ensaios de tratabilidade;
iii. Laboratório da Divisão de Química Orgânica e Farmacêutica, do Centro Pluridisciplinar em Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA), para identificação e quantificação dos compostos orgânicos;

#### 4.2.1.2 Seleção dos tipos de carvão ativado em pó

Foram selecionados dois tipos de carvão ativado em pó dentre os regularmente utilizados pela SANASA. Os CAP foram escolhidos de modo que suas características, como, por exemplo, o número de iodo, divergissem entre si. A matéria-prima utilizada na fabricação dos CAP foi madeira de Pinus, assim como suas características físicas: sólido preto, fino e inodoro. O carvão nomeado como **CAP A** foi fabricado pela Brascarbo Agroindustrial Ltda. Algumas especificações fornecidas pelo fabricante são listadas a seguir:

**CAP A**

Fabricante: Brascarbo Agroindustrial Ltda.
Produto: Carvão Ativado Pulverizado
Tipo: CarboActiv K
Matéria-prima: Madeira de Pinus
Tipo de Ativação: Ativação física (vapor)
Data de Fabricação: 08/2008

O carvão nomeado como **CAP B** foi produzido pela Madecarbo Indústria e Comércio Ltda. e suas especificações estão listadas a seguir:

**CAP B**

Fabricante: Madecarbo Indústria e Comércio Ltda.

Produto: Carvão Ativado Umectado em pó Vegetal

Tipo: Carbon AU 800 (Carvão Ativado em pó sem dispersão)

Matéria-prima: Madeira de Pinus

Tipo de Ativação: Ativação física (vapor)

Data de Fabricação: 04/2010

Os resultados das análises das principais características de cada carvão, realizadas pelos fabricantes, podem ser visualizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados analíticos das principais características dos CAP A e B.
Fonte: Laudo de análise de cada matéria-prima, fornecido pelos fabricantes.

| **RESULTADOS DAS ANÁLISES** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***CARACTERÍSTICAS*** | ***Pás. #325 Mesh, %*** | ***Número de Iodo, mg/g*** | ***Umidade, %*** | ***Cinzas, %*** | ***Fenol, g/L*** |
| **Especificações** | **90 mín.** | **600 mín.** | **8 máx.** | **12 máx.** | **2,5 máx.** |
| **CAP A** | 97,56 | 662 | 1,87 | 8,48 | 2,17 |
| | | | | | |
| **Especificações** | **90 mín.** | **800 mín.** | **30-40** | **12 máx.** | **2,5 máx.** |
| **CAP B** | 95,2 | 869 | 35,9 | 7,2 | 2,1 |

### 4.2.1.3 Fonte, coleta e armazenamento da água bruta

A amostra de água bruta utilizada na pesquisa teve como origem as Estações de Tratamento de Água 3 e 4 de Campinas. A água foi coletada diretamente no laboratório de análises físico-químicas das ETA 3 e 4, que recebe ininterruptamente, para amostragem, uma fração da água bruta que ingressa na estação, assim como outros tipos de água provenientes das distintas etapas do tratamento. A amostra de água foi coletada e transportada em um reservatório plástico com tampa, com capacidade de 30 litros, utilizado exclusivamente para este fim. A coleta foi realizada em 05 de abril de 2011. As Figuras 4.1 e 4.2 destacam, respectivamente, o fluxo da água no laboratório da ETA e a coleta da água bruta, realizada no período da manhã.

Após o transporte até o laboratório de destino (LABPRO), a amostra da água bruta foi armazenada em geladeira (T<4°C) até sua utilização nos testes de caracterização físico-química e nos ensaios de tratabilidade com carvão ativado em pó.

Figura 4.1: Chegada da água no laboratório das ETA 3 e 4.

Figura 4.2: Coleta da água bruta no laboratório das ETA 3 e 4.

### 4.2.2 Estratégia experimental

#### 4.2.2.1 Preparação das soluções padrão e construção da curva de calibração

Para a realização da análise dos interferentes endócrinos, foi preparada uma solução estoque inicial para cada padrão analítico (4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol) em acetato de etila na concentração de 424 µg/mL. A partir dessa solução foi feita a solução estoque A, adicionando-se 5 mL de cada solução estoque inicial em um balão volumétrico de 25 mL, obtendo-se a concentração de 84,8 µg/mL para cada interferente endócrino. A partir da solução estoque A foram realizadas

diluições de modo que uma ampla faixa linear fosse alcançada. As concentrações obtidas foram: 84,80; 59,36; 42,40; 25,44; 16,96; 8,48; 6,78; 3,39; 1,70; e 0,85 µg/mL.

Também foi preparada uma solução de Dibutilftalato (DBF), utilizado como padrão interno nas análises cromatográficas. A concentração da solução de DBF foi de 352 µg/mL.

A partir da leitura da faixa linear das soluções, foram construídas as curvas de calibração, utilizadas para a validação do método analítico e para a quantificação dos compostos-alvo em cada análise realizada.

### 4.2.2.2 Validação do método analítico

A validação do método analítico foi avaliada aplicando-se ferramentas analíticas que indicam a confiança do método utilizado. Ferramentas como a linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação foram empregados.

#### 4.2.2.2.1 Linearidade e faixa linear

A linearidade do método analítico foi avaliada através das equações das retas, coeficientes de correlação e resíduos das curvas de calibração para cada composto analisado em uma faixa linear de concentração. Partindo de uma solução estoque com concentração igual a 84,8 µg/mL foram feitas diluições de modo que a faixa linear das concentrações variasse entre 0,85 e 84,3 µg/mL, considerado um amplo intervalo linear.

#### 4.2.2.2.2 Precisão

A precisão foi avaliada através da análise dos dados em replicata (n=4). A concentração de 16,96 µg/mL foi escolhida para a verificação da repetibilidade dos resultados encontrados para a razão da área dos picos relativos a cada analito em cada cromatograma.

#### 4.2.2.2.3 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada retirando-se a concentração equivalente a 16,96 µg/mL de cada curva de calibração e recalculando seu valor através da equação da reta referente a cada curva. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se 4 pontos (n=4) para cada analito.

#### 4.2.2.2.4 Limite de detecção e Limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos através da relação sinal/ruído de um cromatrograma dos analitos. O limite de detecção é considerado 3 vezes maior que a relação sinal/ruído e o limite de quantificação é encontrado multiplicando-se essa mesma relação por 10.

### 4.2.2.3 Ensaios de adsorção em carvão ativado em pó

Os ensaios de adsorção em carvão ativado em pó foram conduzidos no laboratório para a determinação das isotermas de adsorção para os compostos de interesse em cada tipo de carvão, seguindo o preconizado pela norma D3860-98 da ASTM (American Society for Testing and Materials) (ASTM,1998).

A eficiência de remoção de cada CAP foi avaliada através de ensaios de bancada realizados no equipamento jar-test (ensaios de jarros). Tal equipamento de reatores estáticos é constituído de seis jarros, com volume de 2L cada, e fornece gradiente de velocidade entre 10 e 2000 $s^{-1}$, simulando os processos de tratamento de água, como ocorre em uma ETA (DI BERNARDO *et al*., 2005 p. 119). A curva característica do aparelho relacionando o gradiente de velocidade com a rotação fornecida pelo mesmo é apresentada na Figura 4.3. A rotação selecionada foi 100 rpm, promovendo a rápida mistura do carvão com a amostra. Essa rotação equivale a um gradiente de velocidade de 120 $s^{-1}$, segundo o gráfico de gradiente de velocidade em função da rotação do agitador do aparelho utilizado.

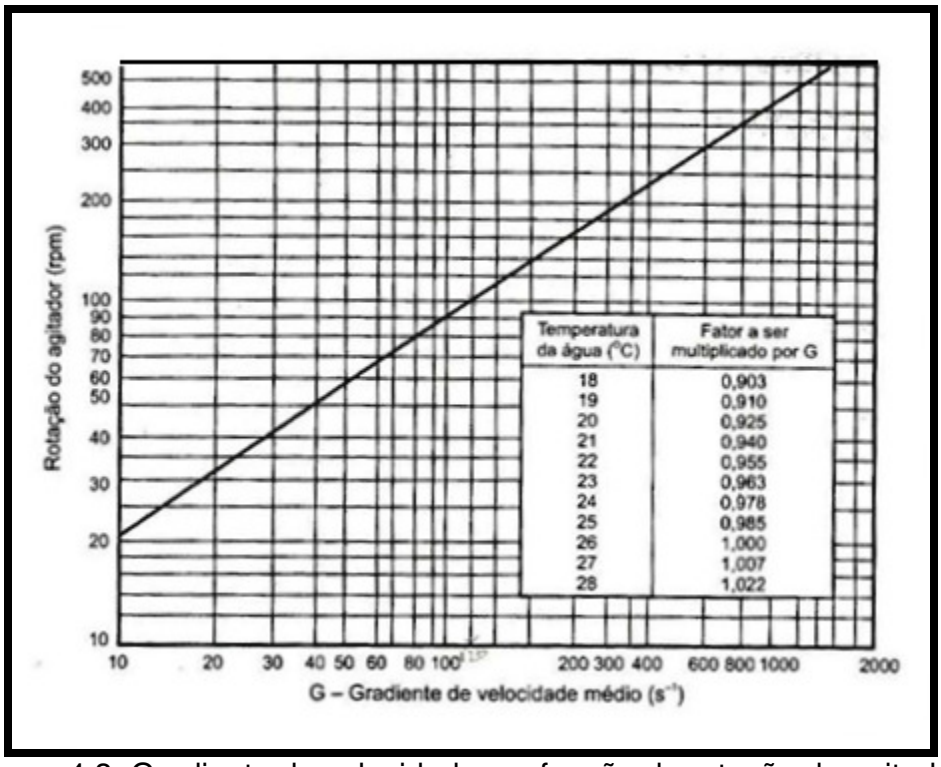


Figura 4.3: Gradiente de velocidade em função da rotação do agitador.
Fonte: DI BERNARDO *et al*., 2005 p. 120)

As isotermas de adsorção foram realizadas através da remoção dos compostos-alvo pelo carvão ativado em pó em soluções fortificadas com os três

compostos na mesma água. A finalidade desta etapa foi analisar, individualmente, a remoção de cada contaminante presente na mistura.

Foi preparada uma solução estoque de 1000 µg/mL para cada analito. A partir dessa solução estoque foi preparada uma nova solução, que continha a mistura dos três compostos estudados, de modo que a concentração final para cada composto na solução fosse de 40 µg/mL. A concentração adicionada de cada composto foi fixada em 20 µg/L. Desse modo, eram adicionados 1 mL da solução 40 µg/mL em cada jarro do aparelho jar-test, previamente preenchidos com água deionizada (T=19 ℃) . Importante destacar que a concentração dos interferentes endócrinos avaliados é muito elevada quando comparada às concentrações ambientais. Esta situação é decorrente da tecnologia de análise disponível para este trabalho, uma vez que o mesmo não é capaz de identificar e quantificar baixas concentrações, como aquelas presentes em águas superficiais e tratadas.

Logo após a contaminação da água deionizada, o CAP era adicionado em uma dosagem pré-definida. Foram selecionadas diferentes dosagens de cada carvão ativado em pó: 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L, com base em valores usualmente utilizados em estações de tratamento de água. Para garantir a qualidade analítica, todos os testes foram realizados em triplicata. A Figura 4.4 parte (a) representa o momento da adição do carvão ativado em pó em soluções contaminadas com 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol e 4-nonilfenol no jart-test enquanto a parte (b) mostra a solução contendo o CAP.

A análise da remoção dos interferentes endócrinos pelo carvão ativado foi realizada adotando um tempo de contato de 4 horas, possibilitando, assim, que ao final de cada ensaio, o equilíbrio da adsorção fosse atingido (ASTM,1998; VERAS e BRANDÃO, 2007; WESTERHOFF *et al*., 2005; YOON *et al*., 2003). Uma vez concluído cada ensaio, as amostras foram filtradas em um sistema de filtração a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose 0,45 µm (Figura 4.5), e então submetidas à etapa de concentração e extração dos interferentes endócrinos.

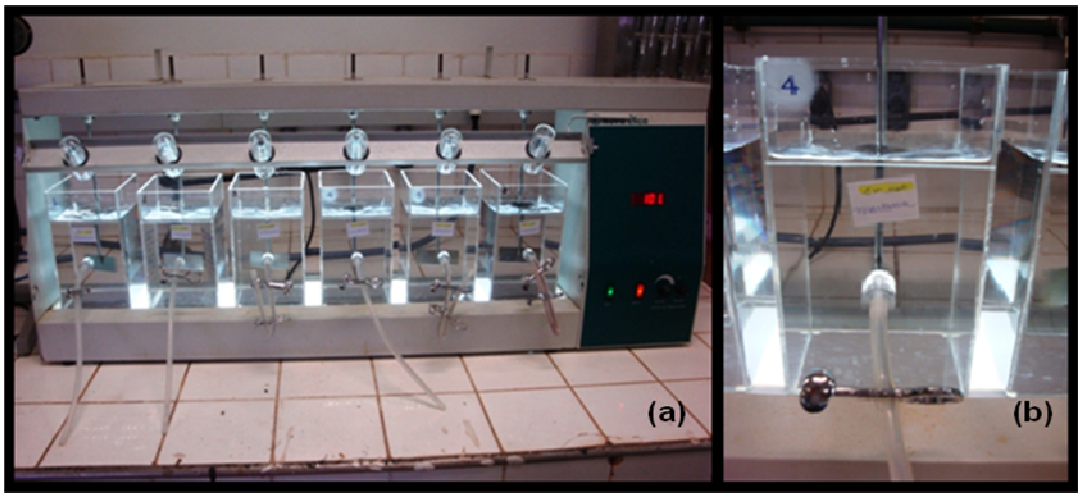


Figura 4.4: Adição de CAP em soluções fortificadas (a) e detalhe da solução contendo CAP (b).

Figura 4.5: Sistema de filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose 0,45 µm.

#### 4.2.2.3.1 Extração em Fase Sólida

Neste trabalho, a etapa de concentração dos interferentes endócrinos foi realizada através do método analítico de extração em fase sólida utilizando-se

cartuchos impregnados com fase sólida de octadecil (C-18) como no descrito por FERNANDES (2007).

Os cartuchos C-18 foram condicionados com 10 mL de metanol para remoção de possíveis agentes de ligação, seguidos por 5 mL de água deionizada, sob baixo vácuo. As amostras foram então concentradas através da passagem do volume total de cada amostra pelos cartuchos C-18 em uma vazão média de 10 mL/mim, considerada a vazão ideal para a remoção desses compostos em amostras de água (GROVER *et al*., 2011). A Figura 4.6 mostra o aparato utilizado para a concentração das amostras (a) e exibe em destaque, (b), os cartuchos na etapa de concentração. Ao final da etapa, os cartuchos foram secos sob vácuo por 2 minutos e armazenados em geladeira por aproximadamente 12 horas. Segundo BARONTI *et al.* (2000), cartuchos C-18 são excelentes formas de armazenamento de estrogênios. Conservando os cartuchos a -18 ºC, os autores não identificaram nenhuma perda significativa de amostra por 60 dias.

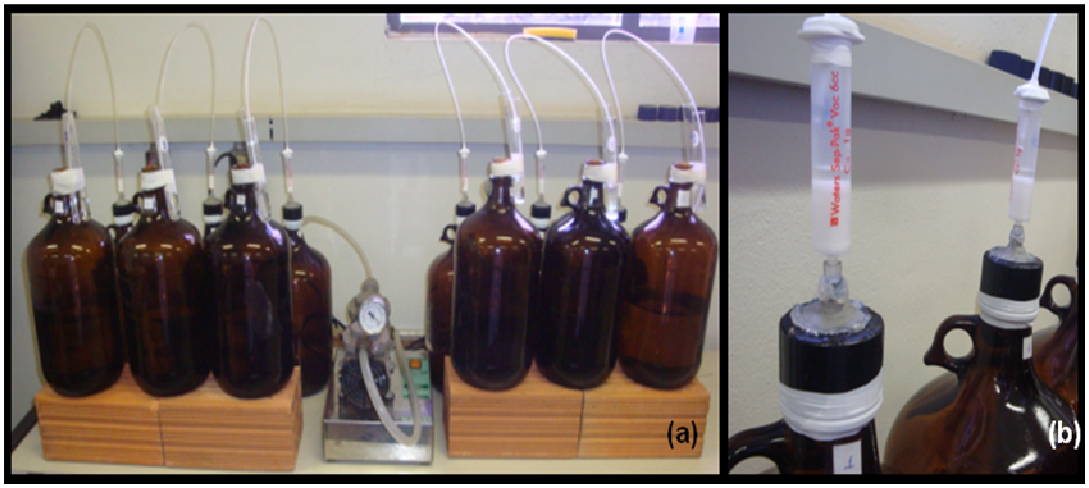


Figura 4.6: Sistema utilizado para concentração da amostra (a) e em destaque (b), os cartuchos utilizados nesta etapa.

Posteriormente, os cartuchos foram eluídos com 20 mL de metanol, a uma vazão de 1 mL/mim, de modo que a maior quantidade possível dos compostos impregnados na fase sólida fosse removida (GROVER *et al*., 2011). Através de um

sistema rotaevaporador (Buchi, Suiça), as amostras eluídas foram totalmente secas e então ressuspendidas com 1,8 mL de acetato de etila e 0,2 mL de dibutilftalato (DBF). A Figura 4.7 parte (a) demonstra a eluição das amostras utilizando um manifold (Alltech, Inglaterra), enquanto a Figura 4.7 parte (b) exibe uma fotografia do sistema para evaporação do metanol.

O volume final de cada amostra, i.e. 2 mL, foi armazenado em um frasco característico de cromatografia gasosa e os compostos foram quantificados. Esse procedimento possibilitou a concentração dos interferentes endócrinos com um fator teórico de 1000 vezes (MOREIRA *et al*., 2009).

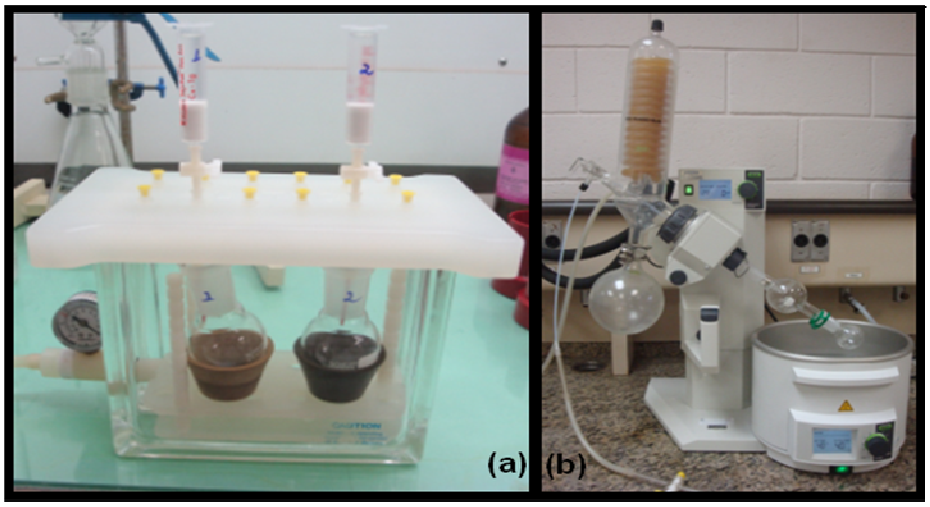


Figura 4.7: Sistema utilizado para extração dos interferentes endócrinos (parte a) e sistema rotaevaporador utilizado para evaporação do metanol (parte b).

#### 4.2.2.3.2 Quantificação por CG-EM

A quantificação dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um detector seletivo de massas (CG-EM). O aparelho utilizado pertence ao Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA) e possui as

seguintes configurações: Cromatógrafo a Gás modelo HP-6890 e Detector Seletivo de Massas HP-5975 da Agilent Technologies, EUA, como mostrado na Figura 4.8.

O aparelho possui injetor automático, que diminui a probabilidade de erro durante a injeção da amostra e aperfeiçoa a utilização da técnica, possibilitando o uso do método sem a necessidade de um operador no aparelho ao longo das análises. As condições experimentais aplicadas no aparelho para o desenvolvimento desta técnica são descritas na Tabela 4.2. Em todas as amostras analisadas, um padrão interno foi adicionado para minimizar incertezas introduzidas pela injeção da amostra, vazão e variações nas condições da coluna. Para uma segura utilização de padrão interno é necessário que ele não interfira na análise, não seja encontrado na amostra, apresente picos bem resolvidos e seja estável nas condições da análise (BORIN, 2008). Como padrão interno foi utilizado o dibutilftalato (DBF) na constante concentração de 352 µg/mL.

Figura 4.8: Cromatógrafo a Gás modelo HP-6890 e Detector Seletivo de Massas HP-5975 instalado no CPQBA.

Tabela 4.2: condições experimentais aplicadas na cromatografia gasosa.

| Componente | Condição |
|---|---|
| **Coluna HP-5MS**<br>**5% fenil - 95% metilsiloxano** | 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm |
| **Temperatura do Injetor** | 250 °C |
| **Temperatura da Coluna** | 50 °C – 4 min<br>20 °C min até 140 °C<br>140 °C – 1 min<br>10 °C min até 280 °C<br>280 °C – 8 min |
| **Temperatura do Detetor** | 280 °C |
| **Vazão Gás Arraste – Hélio** | 1 mL/min |

A quantificação dos interferentes endócrinos nas amostras foi realizada utilizando-se o modo SIM (single ion monitoring) do software do CG-EM. Os compostos foram monitorados através de seus respectivos íons de quantificação (IQ) e íons de identificação (II). Durante a corrida cromatográfica, o DBF e NF foram detectados nos primeiros 20 minutos e E2 e EE nos 20 minutos posteriores. A Figura 4.9 mostra um cromatograma típico das análises dos compostos, relativo à solução padrão na concentração de 42,4 µg/mL.

Concluída cada análise, o respectivo cromatograma da amostra era automaticamente armazenado no sistema e disponibilizado para posterior análise e tratamento dos dados. Para a determinação da concentração dos compostos-alvo em cada amostra, a área de cada pico referente a um analito foi utilizada. Inicialmente, a área de cada pico foi dividida pela área do pico do DBF presente na análise. A razão obtida entre o pico do analito e do DBF foi interpolada à curva de calibração previamente construída para cada análise.

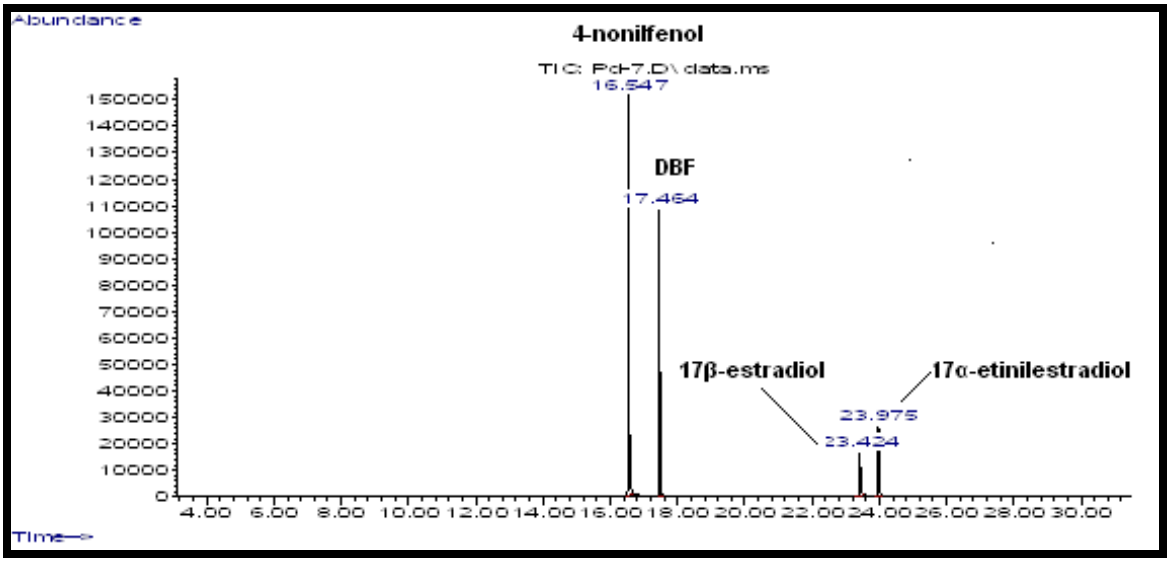



Figura 4.9: Cromatograma da solução padrão de 42,4 µg/mL, destacando os tempos de retenção para cada composto. 4-nonilfenol ($t_R$ = 16,547 min), DBF ($t_R$ = 17,464 min), 17β-estradiol ($t_R$ = 23,424 min) e 17α-etinilestradiol ($t_R$ = 23,975 min).

#### 4.2.2.3.3 Construção das Isotermas de Adsorção

Partindo de informações como dosagem de CAP e concentrações inicial e residual dos interferentes endócrinos foi possível a construção das isotermas de adsorção dos carvões para modelos comumente empregados (ASTM, 1998; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; FUERHACKER *et al.*, 2001; VERAS e BRANDÃO, 2007; YOON *et al.*, 2003), como o de Freundlich e de Langmuir, analisando o modelo mais adequado que descreve a adsorção dos compostos estudados, para os carvões usualmente utilizados nas estações de tratamento de água de Campinas. Ao final dos testes, as dosagens com melhor desempenho na remoção dos interferentes endócrinos da água deionizada para cada CAP foram selecionadas para a etapa subseqüente, ou seja, a de remoção dos compostos da água bruta.

#### 4.2.2.3.4 Testes de Recuperação

Antes do início dos testes com o carvão ativado em pó, foram realizados ensaios somente com as amostras fortificadas (sem adição do CAP), para que a capacidade de recuperação do método fosse avaliada. Os testes de recuperação foram realizados em 2 diferentes níveis de concentração: amostras fortificadas com 5 e 40 µg/L seguindo o mesmo procedimento aplicado nas amostras que continham CAP. Esses testes indicaram a eficiência do método aplicado, que deve permanecer em uma faixa de recuperação entre 70 e 120% (FERNANDES, 2007; GEROLIN, 2008).

### 4.2.2.4 Ensaios de tratabilidade

#### 4.2.2.4.1 Caracterização físico-química da água bruta

As características físicas, químicas e biológicas das águas naturais decorrem de uma série de processos de ocorrem no corpo hídrico como conseqüência da capacidade de dissolução de uma ampla gama de substâncias e pelo escoamento superficial e subterrâneo (LIBÂNIO, 2008).

A caracterização físico-química permitiu avaliar a qualidade da água bruta quanto aos parâmetros selecionados, tais como pH, turbidez, DQO (demanda química de oxigênio) e COT (carbono orgânico total). Uma alíquota de água bruta foi separada e caracterizada no Laboratório de Saneamento cinco horas após sua coleta na estação de tratamento de água.

#### 4.2.2.4.1.1 pH

A leitura do pH da amostra foi realizada diretamente em pHmetro digital com eletrodo combinado e compensação de temperatura automática, de acordo com o método SM20 4500 $H^+$ B do *Standard Methods* (APHA, 1998).

#### 4.2.2.4.1.2 Turbidez

A determinação da turbidez da amostra foi realizada diretamente em turbidímetro, previamente calibrado com padrões específicos, introduzindo-se cubetas de vidro, com capacidade de 30 mL da água a ser analisada, diretamente no aparelho, de acordo com o método SM20 2130 B do *Standard Methods* (APHA, 1998).

#### 4.2.2.4.1.3 Demanda Química de Oxigênio

A DQO da amostra de água bruta foi avaliada utilizando-se uma solução digestora de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e sulfato de mercúrio II ($HgSO_4$) e uma solução catalisadora contendo ácido sulfúrico concentrado ($H_2SO_4$) e sulfato de prata ($Ag_2SO_4$). A digestão da solução ocorreu por 2 horas e foi então determinada a demanda química de oxigênio para cada amostra através da leitura dos resultados em Espectrofotômetro UV-visível. O teste de DQO foi realizado seguindo o preconizado pelo método SM20 5220 do *Standard Methods* (APHA, 1998).

#### 4.2.2.4.1.4 Carbono Orgânico Dissolvido

Para a amostra coletada, a determinação do carbônico orgânico total (COT) foi substituída pela de carbono orgânico dissolvido (COD), uma vez que a elevada presença de material na água bruta extrapolava os limites de leitura do instrumento utilizado. Para tanto, as amostras foram filtradas em uma membrana 0,45 µm e então analisadas em Analisador de Carbono Orgânico Total. Como a filtração da amostra permite a remoção de parte da matéria orgânica, a determinação do carbono orgânico dissolvido indica uma menor quantidade de carbono orgânico possivelmente presente na água bruta, quando comparada à determinação do carbono orgânico total. A avaliação do COD foi realizada adotando-se o método SM20 5310 do *Standard Methods* (APHA, 1998).

### 4.2.2.4.2 Ensaios de adsorção em água bruta

A real eficiência de remoção dos interferentes endócrinos pela adsorção em carvão ativado em pó foi avaliada através de ensaios utilizando-se água bruta proveniente do Rio Atibaia. Os testes foram realizados no equipamento jar-test. Os jarros foram carregados com água bruta e os interferentes endócrinos selecionados foram adicionados. As dosagens de carvão ativado em pó estudadas nesta etapa foram selecionadas a partir dos resultados obtidos pelas isotermas. Foram selecionadas, para CAP A e CAP B, as dosagens de 10, 15 e 20 mg/L de modo a se atingir remoções, por exemplo, de 80, 90 ou 100%. O tempo de contato foi mantido em 4 horas. A Figura 4.10 parte (a) mostra o aparelho jar-test com seus jarros carregados com água bruta e em destaque, parte (b), o momento após a adição do CAP às amostras.

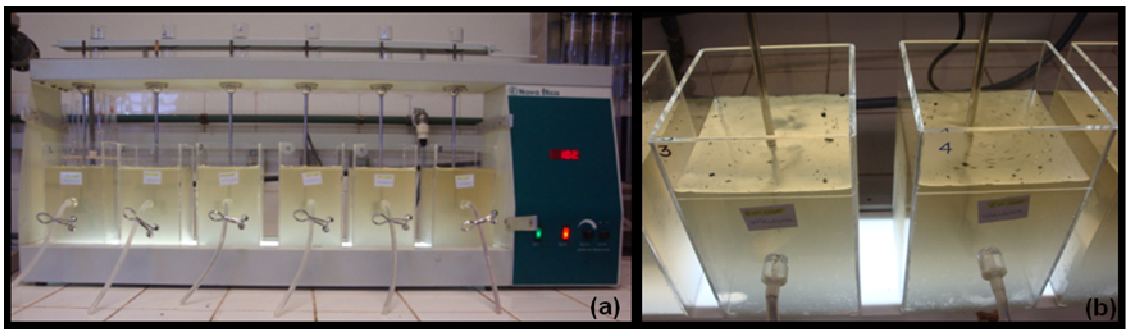


Figura 4.10: Jar-test carregado com água bruta (parte a) e o momento imediato à adição do CAP nas amostras (parte b).

Uma vez concluído cada ensaio, as amostras foram filtradas em 3 diferentes tipos de membranas, promovendo a remoção da matéria orgânica e/ou sólidos suspensos presentes na água bruta. Inicialmente foi utilizado um papel de filtro comum para remoção de partículas grosseiras da amostra. Sequencialmente, membrana de fibra de vidro 1µm e membrana de acetato de celulose 0,45 µm removeram sólidos em suspensão presentes na amostra, impedindo assim o empacotamento da fase sólida do cartucho na etapa de concentração. A Figura 4.11 mostra uma fotografia da sequência de membranas usadas na etapa de filtração, classificando (a) como papel de filtro, (b) como membrana de fibra de vidro e (c) como membrana de acetato de celulose.

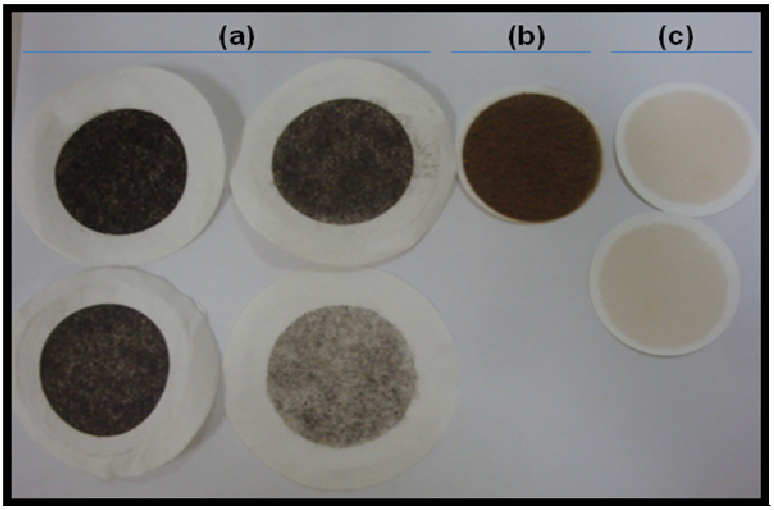


Figura 4.11: Sequência de membranas usadas na filtração: (a) papel de filtro, (b) membrana de fibra de vidro e (c) membrana de acetato de celulose.

As amostras foram então concentradas e extraídas, seguindo a mesma rotina dos testes de adsorção em água deionizada, antes descritos nesse capítulo. Após as etapas de concentração e extração, os compostos foram quantificados pelo método cromatográfico aplicado (GC-MS).

A influência da matéria orgânica previamente contida na água do manancial foi avaliada pela comparação dos resultados com aqueles teóricos advindos das isotermas. Para avaliar a eficiência de remoção dos interferentes endócrinos da água, foram avaliadas as concentrações dos compostos na água tratada ao final de cada ensaio.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 VALIDAÇÃO

### 5.1.1 Estudo da linearidade

As concentrações utilizadas para a construção da faixa linear foram: 0,85; 1,70; 3,39; 6,78; 8,48; 16,96; 25,44; 42,40; 59,36 e 84,80 µg/mL.

Foram realizadas 4 replicatas (n=4) das curvas de calibração, e a partir dos dados obtidos, foram processados os gráficos de linearidade para cada composto estudado, demonstrando a inclinação das retas e os resíduos (pontos acima e abaixo das retas), utilizando o programa PRISMA. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram os gráficos de linearidade para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol.

Na Tabela 5.1 são exibidas as equações das retas para os gráficos do 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol. O coeficiente de correlação ($R^2$) e os resíduos também podem ser visualizados. Segundo BRITO *et al*. (2003), correlações entre 0,91 e 0,99 são consideradas fortíssimas. Assim, é possível afirmar que a linearidade do método é satisfatória.

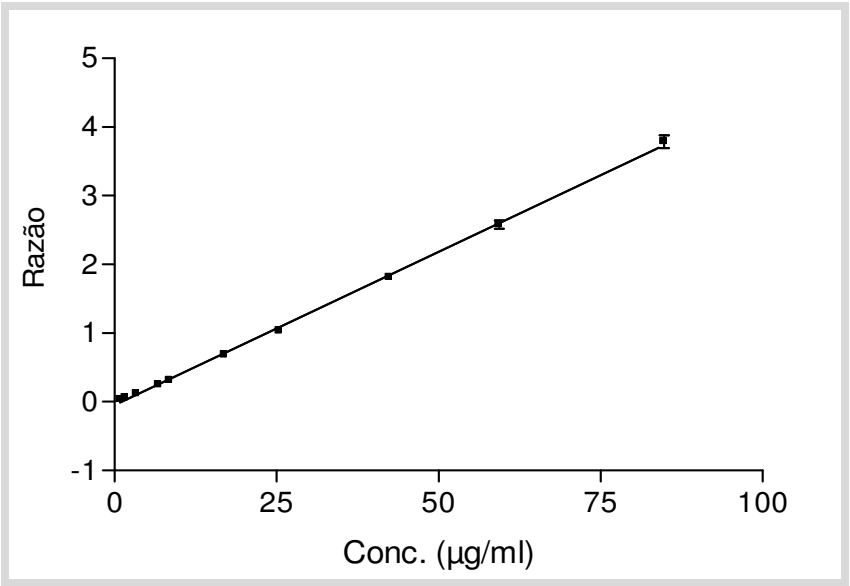



Figura 5.1: Gráfico de linearidade para o 4-nonilfenol.

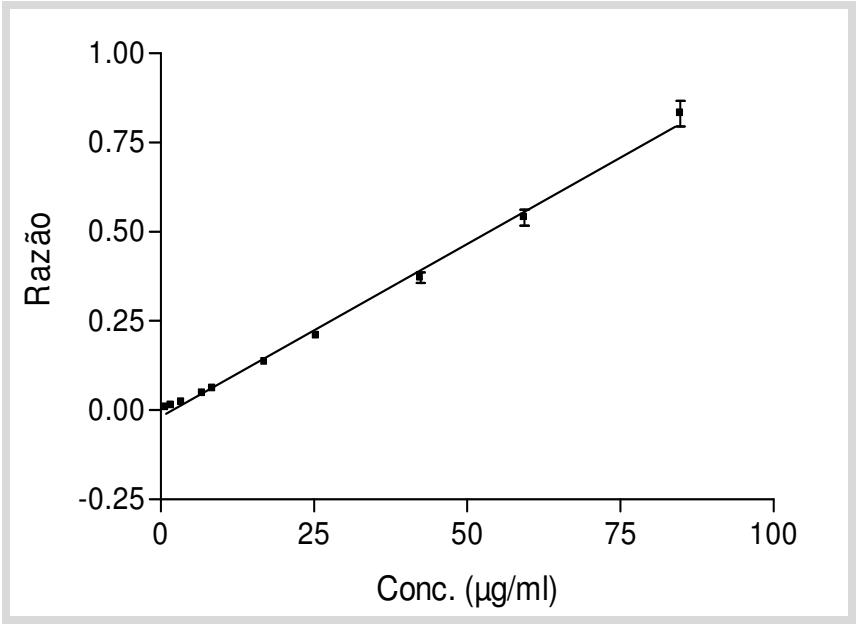



Figura 5.2: Gráfico de linearidade para o 17β-estradiol.

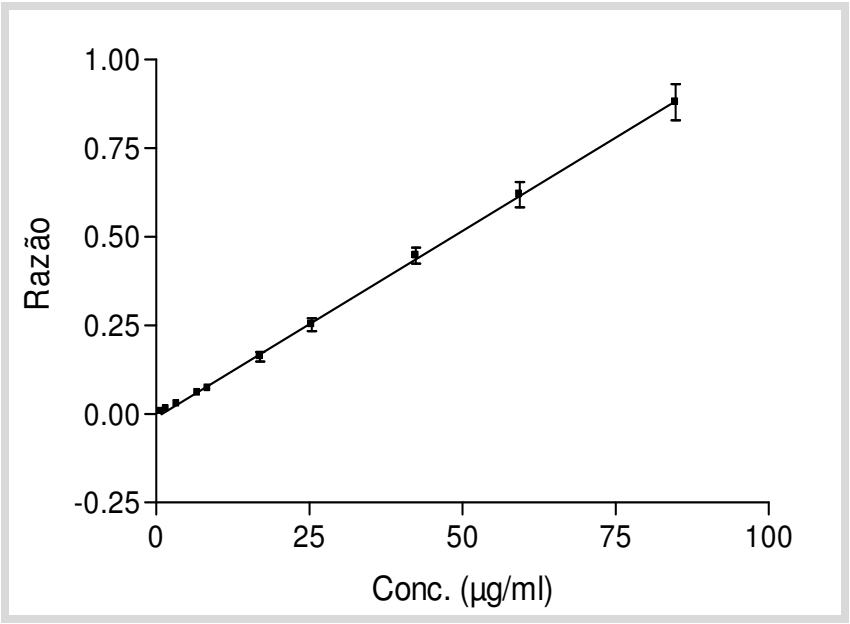


Figura 5.3: Gráfico de linearidade para o 17α-etinilestradiol.

Tabela 5.1: Equações das retas, coeficientes de correlação e resíduos das curvas do estudo de linearidade.

| Analito | Equação da reta | $R^2$ | Resíduos | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Pontos acima da reta | Pontos abaixo da reta |
| **4-nonilfenol** | **Y =** 0,04467 **X** – 0,05140 | 0,9979 | 20 | 20 |
| **17β-estradiol** | **Y =** 0,00967 **X** – 0,01832 | 0,9935 | 21 | 19 |
| **17α-etinilestradiol** | **Y =** 0,01143 **X** – 0,00883 | 0,9965 | 20 | 20 |

## 5.1.2 Estudo da precisão

Na Tabela 5.2 é possível visualizar a média, desvio padrão (S) e desvio padrão relativo (Sr) para os compostos estudados. Nota-se que os desvios padrões relativos para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol correspondem, respectivamente, a 3,62; 6,00 e 4,88% da média encontrada. Com valores inferiores a 15%, como sugere a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2003), é plausível afirmar que o método é preciso e capaz de ser reproduzido.

Tabela 5.2: Média, desvio padrão (S) e desvio padrão relativo (Sr) para os analitos na concentração de 16,96 µg/mL.

| Amostra | Razão da área dos picos | | |
|---|---|---|---|
| | 4-nonilfenol | 17β-estradiol | 17α-etinilestradiol |
| **1** | 0,667 | 0,126 | 0,189 |
| **2** | 0,670 | 0,130 | 0,184 |
| **3** | 0,670 | 0,139 | 0,174 |
| **4** | 0,719 | 0,144 | 0,169 |
| **Média** | 0,682 | 0,135 | 0,179 |
| **S** | 0,025 | 0,008 | 0,009 |
| **Sr (%)** | 3,62 | 6,00 | 4,88 |

## 5.1.3 Estudo da exatidão

A exatidão do método, calculada para a concentração mediana da curva de calibração de cada composto, equivalente a 16,96 µg/mL, pode ser visualizada na Tabela 5.3. A recuperação dos analitos foi igual a 97,08±2,62 % para o 4-nonilfenol, 93,83±3,03% para o 17β-estradiol e 96,97±2,67 para o 17α-etinilestradiol. Segundo RIBANI et al. (2004) os intervalos aceitáveis de recuperação geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até ± 20% e, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até ± 15%. Deste modo, presume-se que o método utilizado é exato.

Tabela 5.3: Exatidão do método analítico para os analitos na concentração de 16,96 µg/mL.

| Analito (16,96 µg/mL) | Valor esperado (µg/mL) | Valor calculado (µg/mL) | Exatidão (%) |
|---|---|---|---|
| **4-nonilfenol** | 16,96 | 16,46±0,44 | 97,08±2,62 |
| **17β-estradiol** | 16,96 | 15,91±0,51 | 93,83±3,03 |
| **17α-etinilestradiol** | 16,96 | 16,45±0,45 | 96,97±2,67 |

### 5.1.4 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção do método para o 4-nonilfenol é igual a 22,3 ng/mL e o limite de quantificação é 74,5 ng/mL. O limite de detecção para o 17β-estradiol é de 106,3 ng/mL e o limite de quantificação é de 354,2 ng/mL. Para o 17α-etinilestradiol, LD é igual a 39,2 ng/mL e LQ é igual a 130,8 ng/mL. A Tabela 5.4 resume os limites encontrados para os compostos analisados.

Tabela 5.4: Limites de Detecção e Quantificação para os compostos analisados.

| Analito | Limite de Detecção (ng/mL) | Limite de Quantificação (ng/mL) |
|---|---|---|
| | 3xS/R | 10xS/R |
| **4-nonilfenol** | 22,3 | 74,5 |
| **17β-estradiol** | 106,3 | 354,2 |
| **17α-etinilestradiol** | 39,2 | 130,8 |

## 5.2 TESTES DE RECUPERAÇÃO

A capacidade de recuperação do método analítico, avaliada através da fortificação de amostras com 5 e 40 µg/L de cada composto estudado, é exibida na Tabela 5.5. As médias das porcentagens de recuperação para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol foram 71,4; 105 e 102%, respectivamente. O baixo valor de recuperação do 4-nonilfenol na maior concentração avaliada foi confirmado em três triplicatas. Compreende-se que esse valor foi mascarado pela média, no entanto, como os resultados esperados deveriam permanecer na faixa de menor concentração, a qual apresenta recuperação satisfatória, inferiu-se que esse desvio não foi interferiu nos resultados. O método analítico utilizado por GEROLIN (2008) forneceu níveis de

recuperação iguais a 99; 101,6 e 113,4 para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol, respectivamente. Como os intervalos aceitáveis de recuperação estão incluídos na faixa de 70 a 120% (RIBANI *et al*, 2004; FERNANDES, 2007), compreende-se que o método analítico aplicado foi adequado na concentração e identificação dos interferentes endócrinos.

Tabela 5.5: Porcentagem de recuperação do método analítico para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol.

| **Analito** | **Porcentagem de Recuperação (%)** | | |
|---|---|---|---|
| | **5 µg/L** | **40 µg/L** | **Média** |
| **4-nonilfenol** | 101,4 | 41,4 | **71,4** |
| **17β-estradiol** | 116 | 94 | **105** |
| **17α-etinilestradiol** | 106,5 | 97,5 | **102** |

## 5.3 ADSORÇÃO EM ÁGUA DEIONIZADA

Enquanto a maioria dos estudos avalia a adsorção individual de compostos orgânicos em água deionizada ou em competição com matéria orgânica natural (CHOI *et al*., 2006; VERAS e BRANDÃO, 2007; YOON *et al*., 2003; YU *et al*., 2008), poucos avaliaram a remoção desses contaminantes em uma mistura (ROSSNER *et al*., 2009; WESTERHOFF *et al*., 2005). No tratamento de água, o caso ideal da remoção de um único adsorvato em um adsorvente é raramente encontrado. O objetivo da adsorção na maioria dos sistemas reais é remover diversos adsorvatos. Isso dificulta a análise teórica do equilíbrio de adsorção e a capacidade de se aplicar a teoria na prática. Os resultados dos ensaios de adsorção em água deionizada para os três compostos-alvo presentes na mesma solução são discutidos individualmente a seguir.

As eficiências de remoção do 4-nonilfenol para o CAP A e o CAP B nas diferentes dosagens aplicadas são apresentadas na Tabela 5.6. Tais valores foram calculados pela diferença da concentração inicial, i.e., 20 µg/L, e as concentrações residuais. Ressalta-se que, tendo em vista a etapa de concentração da amostra para a

análise cromatográfica, as concentrações residuais dos três compostos avaliados, inicialmente determinadas em µg/mL foram transformadas em µg/L para efeito de compreensão e comparação dos dados. Devido ao elevado custo dos materiais para análise dos interferentes endócrinos e contratempos ocorridos durante a pesquisa, os resultados foram insuficientes para a realização do tratamento estatístico dos dados.

Tabela 5.6: Concentração residual e porcentagem de remoção de 4-nonilfenol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L)

| **4-nonilfenol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 5 | 2,77 | 2,74 | 86,1 | 86,3 |
| 10 | 2,21 | 2,43 | 89,9 | 87,9 |
| 15 | 0,97 | 1,83 | 95,1 | 90,8 |
| 20 | 0,66 | 1,66 | 96,7 | 91,7 |
| 30 | 0,78 | 1,41 | 96,1 | 92,9 |

Os dois tipos de carvão estudados mostraram-se eficientes na adsorção do 4-nonilfenol, com remoções superiores a 85%. No entanto, as concentrações residuais ainda são elevadas, quando comparadas àquelas encontradas em mananciais. A adsorção do contaminante foi superior para o CAP A em relação ao CAP B, exceto para a dosagem de 5 mg/L. A variação na eficiência de remoção para o CAP A foi de 10% entre a menor e a maior dosagem. Para o CAP B, essa mesma variação foi de 6,6%, evidenciando uma menor influência da dosagem para esse carvão, nas condições estudadas. A maior eficiência de remoção para o CAP A (96,7%) foi observada na dosagem de 20 mg/L. A Figura 5.4 evidencia as diferenças de concentração residual obtidas nas diferentes dosagens (parte a), assim como o acréscimo nas eficiências de remoção com o aumento das dosagens (parte b).

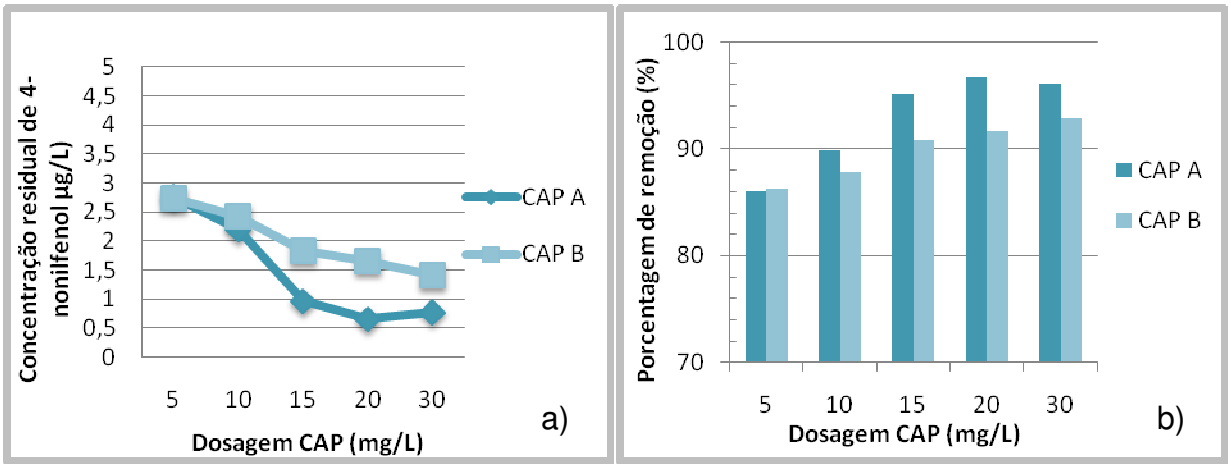



Figura 5.4: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 4-nonilfenol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L).

A Tabela 5.7 apresenta as eficiências de remoção do 17β-estradiol para os dois tipos de carvão ativado analisados, nas dosagens de 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L. Da comparação entre CAP A e CAP B, observa-se que nas menores dosagens, i.e., 5 e 10 mg/L, o segundo demonstrou melhor desempenho na adsorção do composto. Para dosagens superiores, o CAP A mostrou maior eficiência, atingindo 99,5% já na dosagem de 15 mg/L. Ressalva-se que porcentagens de remoção iguais a 100 são reflexo do limite de detecção do método cromatográfico e não devido à total adsorção do composto pelos CAP estudados. Sob essa condição, que pode ser verificada na Tabela 5.7 e em resultados subseqüentes, as concentrações residuais foram denominadas de <LD (menor que o limite de detecção).

Tabela 5.7: Concentração residual e porcentagem de remoção de 17β-estradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L).

| **17β-estradiol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 5 | 3,8 | 2,13 | 81 | 89,4 |
| 10 | 2,57 | 2,07 | 87,1 | 89,6 |
| 15 | 0,09 | 1,22 | 99,5 | 93,9 |
| 20 | 0,13 | 1,25 | 99,3 | 93,7 |
| 30 | <LD | <LD | 100 | 100 |

Para o 17β-estradiol, o CAP A apresentou maior influência da dosagem na eficiência de adsorção, com diferença de 19% de remoção entre a menor e a maior dosagem, quando comparado ao CAP B (10,6%). Esta tendência pode ser visualizada na Figura 5.5.

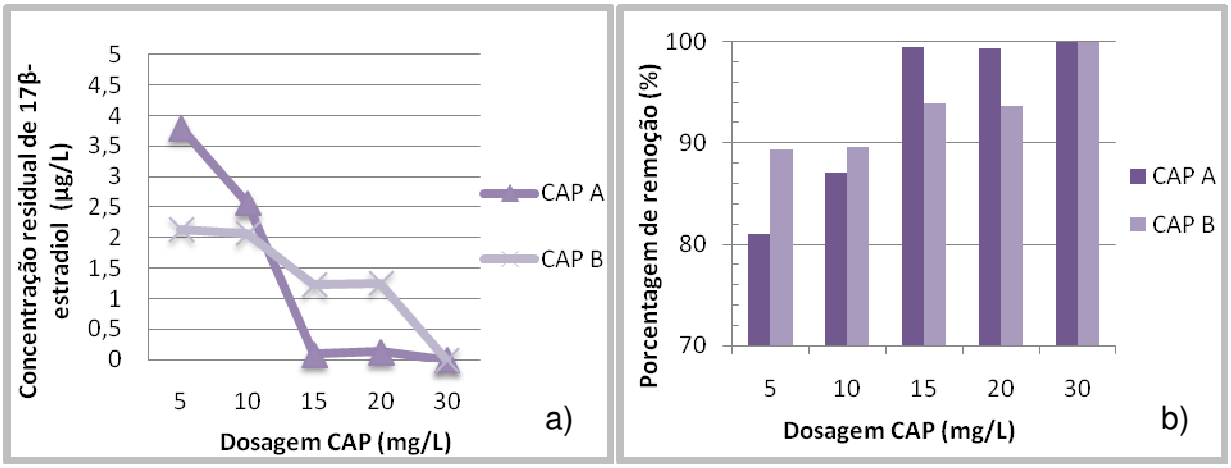



Figura 5.5: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17β-estradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L).

Tabela 5.8: Concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L).

| **17α-etinilestradiol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 5 | 4,56 | 1,66 | 77,2 | 91,7 |
| 10 | 3,32 | 1,59 | 83,4 | 92,1 |
| 15 | 0,07 | 0,3 | 94,7 | 98,5 |
| 20 | 0,12 | 0,44 | 99,4 | 97,8 |
| 30 | 0,02 | <LD | 99,9 | 100 |

As concentrações residuais do 17α-etinilestradiol após adsorção no CAP A e no CAP B em água deionizada são exibidas na Tabela 5.8 e Figura 5.6, juntamente com as respectivas eficiências de remoção. A adsorção do composto no CAP B, de modo geral, foi superior àquela observada no CAP A. Na dosagem de 5 mg/L CAP A apresentou eficiência de apenas 77,2%, enquanto que em dosagens iguais ou superiores a 20 mg/L

observaram-se remoções da ordem de 99%. Por outro lado, CAP B alcançou eficiência de 98,5% já na dosagem de 15 mg/L.

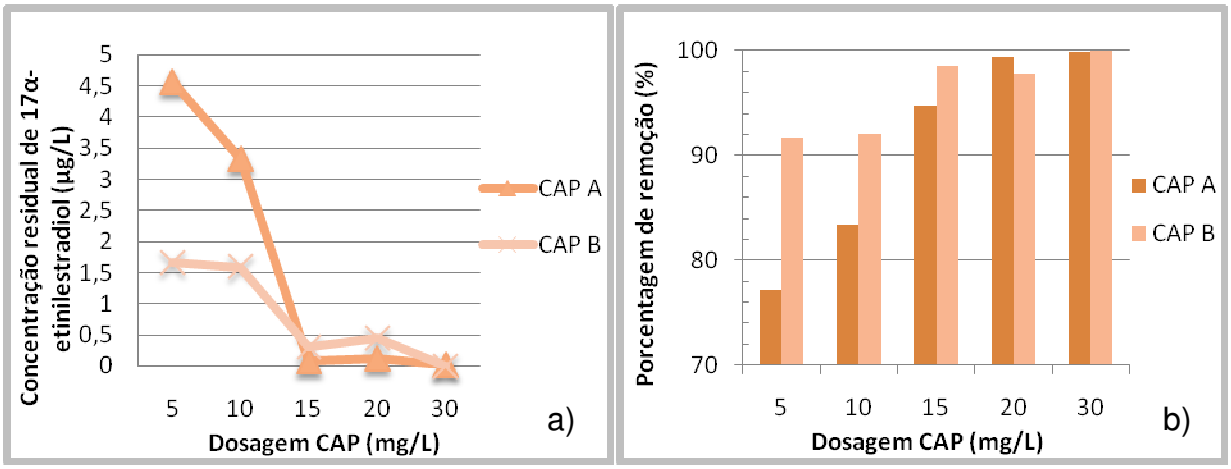



Figura 5.6: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água deionizada ($C_0$=20 µg/L).

Os dois adsorventes avaliados apresentaram elevada capacidade de adsorção dos três compostos-alvo em água deionizada, com eficiências próximas ou superiores a 80% nas menores dosagens e próximas a 100% nas maiores. A eficiência de adsorção sofre maior influência da dosagem quando CAP A é o carvão utilizado. Verifica-se um decaimento exponencial negativo nas concentrações residuais com relação à dosagem do CAP. Há maior influência na remoção dos compostos para dosagens de até 15 mg/Le ganhos de remoção menos significativos nas dosagens elevadas. Esta mesma tendência foi verificada por VERAS (2006) e YOON *et al.* (2003) que, ao avaliarem a adsorção de interferentes endócrinos por CAP, encontraram ganhos de remoção mais significativos para dosagens de até 10 mg/Le pouca influência na remoção em dosagem maiores.

Considera-se que a dosagem de 15 mg/L seja suficiente para a remoção dos compostos, com eficiência superior a 95% no CAP B para o 17α-etinilestradiol e no CAP A para os demais. Entretanto, o CAP A, na dosagem de 20 mg/L promove maior

eficiência que CAP B quando considerada a adsorção dos múltiplos compostos: 96,7%, para o 4-nonilfenol, 99,3% para o 17β-estradiol e 99,4% para o 17α-etinilestradiol.

Da análise das eficiências de remoção dos compostos entre si observou-se que o 4-nonilfenol foi o menos adsorvido. Esta observação é contrária ao esperado quando se considera a hidrofobicidade dos mesmos (YU *et al.*, 2008). Enquanto que o 4-nonilfenol apresenta log $K_{ow}$ igual a 5,8, o 17β-estradiol e o 17α-etinilestradiol apresentam valores de 3,30 e 3,67, respectivamente. Assim, embora estes dois últimos compostos tenham maior hidrofilicidade, apresentaram maior adsorção quando comparados ao primeiro. Por outro lado, a adsorção também é influenciada pela afinidade entre adsorvato e adsorvente, determinada pela composição dos sítios ativos do carvão e das moléculas. Observa-se na estrutura e composição das moléculas do 17β-estradiol e o 17α-etinilestradiol a presença de maior número de grupos funcionais em relação ao 4-nonilfenol. Isto pode ter propiciado maior ação dos diversos tipos de forças químicas envolvidas na adsorção, i.e., ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (DI BERNARDO e DANTAS, 2005) e, consequentemente, a maior adsorção destes compostos.

Outros fatores tais como o tamanho das moléculas e o volume molar de cada composto, o tamanho e distribuição dos poros do carvão ativado, também podem influenciar na adsorção. O 17β-estradiol possui peso molecular de 272,4 Da e volume molar de 232,6 $cm^3$/mol (CAS, 2011). Segundo VERAS (2006), o tamanho da molécula correspondente, próximo a 1nm, favorece a adsorção do composto nos microporos do carvão, cujo diâmetro médio é inferior a 2nm. Comparando-se os valores de peso molecular e volume molar do 4-nonilfenol e do 17α-etinilestradiol de, respectivamente, 220,35 Da e 236,2 $cm^3$/mol e 296,4 Da e 244,4 $cm^3$/mol, àqueles do 17β-estradiol, infere-se que as moléculas do 4-nonilfenol e do 17α-etinilestradiol devem também ser capazes de adsorver nos microporos. O volume de microporos, que se reflete no número de iodo de um determinado adsorvente, pode influenciar significativamente o processo quando há adsorção competitiva elevada. Contudo, o CAP A, que tem o menor número de iodo e, portanto, menor quantidade de microporos, em geral, foi o

adsorvente que apresentou melhor desempenho em água deionizada. Isso pode ser explicado pelo fato de haver pouca competição entre as moléculas sob uma condição de subsaturação e a facilidade de adsorção nos macroporos disponíveis. Fatores, tais como o pH e a temperatura, não variaram entre os experimentos e, portanto, não influenciaram a comparação dos resultados.

## 5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir dos ensaios experimentais realizados com água deionizada, foram obtidas as isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich. A Tabela 5.9 exibe os dados obtidos para o 4-nonilfenol para o carvão A, a partir dos quais se construíram os gráficos no intuito de se obter os valores dos parâmetros dos modelos em estudo. As concentrações residuais do composto no equilíbrio correspondem a valores médios, uma vez que todos os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 5.7 apresenta as isotermas de Langmuir (parte a) e Freundlich (parte b) para o 4-nonilfenol com o CAP A.

Tabela 5.9: Dados para construção das isotermas de Langmuir e Freundlich para 4-nonilfenol com CAP A.

| CAP A | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** | **Ci** | **Cf** | **logCf** | **X** | **q=X/M** | **logq** | **Cf/q** | **1/q** | **1/Cf** |
| mg/ | µg/L | µg/L | | µg/L | µg/g | | g/L | g/µg | L/µg |
| 5 | 20 | 2,77 | 0,442 | 17,23 | 3446 | 3,54 | 0,0008038 | 0,0002902 | 0,361011 |
| 10 | 20 | 2,21 | 0,344 | 17,79 | 1779 | 3,25 | 0,0012423 | 0,0005621 | 0,452489 |
| 15 | 20 | 0,97 | -0,013 | 19,03 | 1269 | 3,10 | 0,0007646 | 0,0007882 | 1,030928 |
| 20 | 20 | 0,66 | -0,18 | 19,34 | 967,0 | 2,99 | 0,0006825 | 0,0010341 | 1,515152 |
| 30 | 20 | 0,78 | -0,108 | 19,22 | 640,7 | 2,81 | 0,0012175 | 0,0015609 | 1,282051 |

O modelo de isoterma utilizado neste estudo foi selecionado examinando-se o ajuste obtido para cada composto e cada tipo de carvão. Observa-se na Figura 5.7 que o coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich ($R^2$ = 0,8198) foi superior ao

de Langmuir ($R^2$ = 0,0223). Em geral, a equação de Freundlich demonstrou melhor ajuste para os três compostos estudados. YU *et al*. (2008) sugerem que este modelo é superior para descrever o comportamento de "sub-saturação" em isotermas heterogêneas, como no presente caso. A ASTM (2008) preconiza a adoção deste modelo, cujos parâmetros devem ser obtidos a partir da forma linearizada. BRANDÃO e SILVA (2006) destacam que, embora empírica, a isoterma de Freundlich é a que melhor se ajusta a dados experimentais no tratamento de água para abastecimento. Portanto, este modelo foi adotado para análise e discussão dos resultados subsequentes. Os resultados obtidos para o modelo de Langmuir não serão apresentados a partir deste ponto. A isoterma de adsorção de Freundlich para o 4-nonilfenol no carvão B, visualizada na Figura 5.8, foi determinada com os dados da Tabela 5.10.

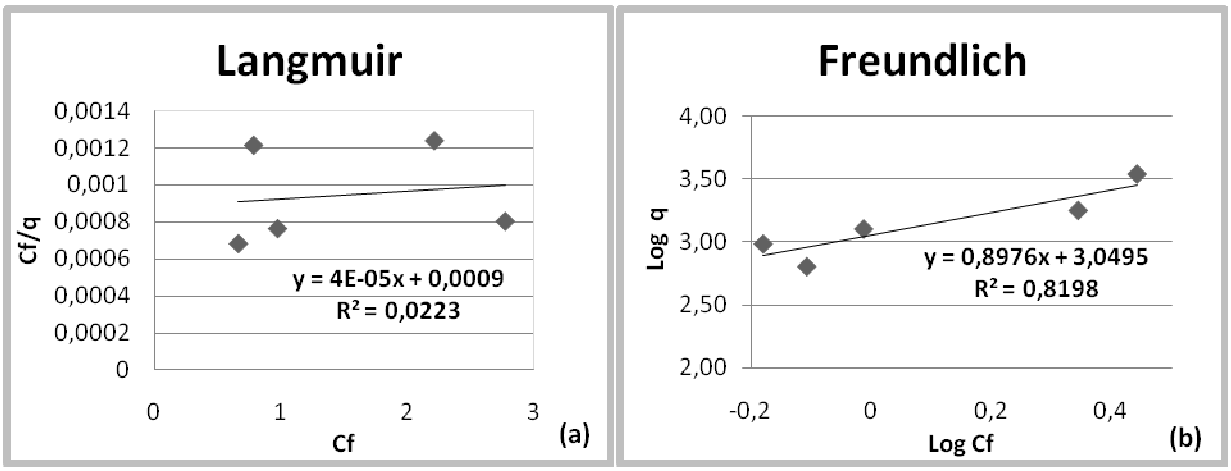



Figura 5.7: Isotermas de Langmuir (parte a) e Freundlich (parte b) para o 4-nonilfenol com CAP A.

Tabela 5.10: Dados para construção da isoterma de Freundlich para 4-nonilfenol com CAP B.

| CAP B | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** | **Ci** | **Cf** | **logCf** | **X** | **q=X/M** | **logq** |
| mg/L | µg/L | µg/L | | µg/L | µg/g | |
| 5 | 20 | 2,74 | 0,438 | 17,26 | 3452,00 | 3,54 |
| 10 | 20 | 2,43 | 0,386 | 17,57 | 1757,00 | 3,24 |
| 15 | 20 | 1,83 | 0,262 | 18,17 | 1211,33 | 3,08 |
| 20 | 20 | 1,66 | 0,22 | 18,34 | 917,00 | 2,96 |
| 30 | 20 | 1,41 | 0,149 | 18,59 | 619,67 | 2,79 |

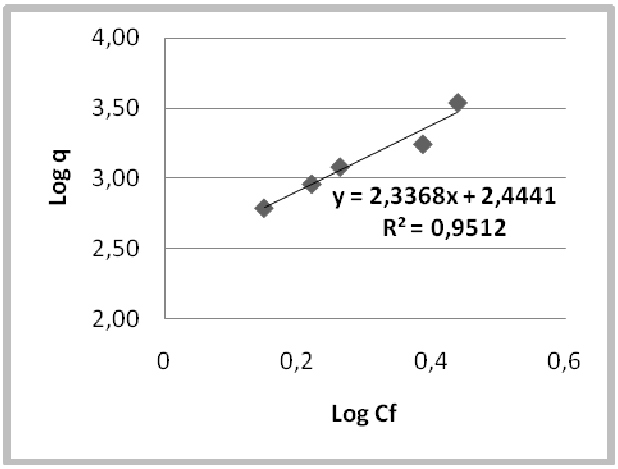


Figura 5.8: Isoterma de Freundlich para o 4-nonilfenol com CAP B.

A Tabela 5.11 apresenta os dados utilizados na construção da isoterma de adsorção para o 17β-estradiol no carvão A, visualizada na Figura 5.9 (parte a). Para o mesmo composto no carvão B, os resultados e a isoterma de adsorção são apresentados na Tabela 5.12 e Figura 5.9 (parte b), respectivamente. O ajuste linear obtido para CAP A e CAP B para o 17β-estradiol foi baseado apenas em 4 pontos, diferentemente ao aplicado nas isotermas do 4-nonilfenol. Isso ocorreu devido à concentração residual do composto na maior dosagem ter sido menor que o limite de detecção, impossibilitando a computação do dado.

Tabela 5.11: Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17β-estradiol com CAP A.

| **CAP A** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** mg/L | **Ci** µg/L | **Cf** µg/L | **logCf** | **X** µg/L | **q=X/M** µg/g | **logq** |
| 5 | 20 | 3,8 | 0,579784 | 16,2 | 3240,00 | 3,51 |
| 10 | 20 | 2,57 | 0,409933 | 17,43 | 1743,00 | 3,24 |
| 15 | 20 | 0,09 | -1,04576 | 19,91 | 1327,33 | 3,12 |
| 20 | 20 | 0,13 | -0,88606 | 19,87 | 993,50 | 3,00 |
| 30 | 20 | <LD | | 20 | 666,67 | 2,82 |

Tabela 5.12: Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17β-estradiol com CAP B.

| CAP B | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** | **Ci** | **Cf** | **logCf** | **X** | **q=X/M** | **logq** |
| mg/L | µg/L | µg/L | | µg/L | µg/g | |
| 5 | 20 | 2,13 | 0,32838 | 17,87 | 3574,00 | 3,55 |
| 10 | 20 | 2,07 | 0,31597 | 17,93 | 1793,00 | 3,25 |
| 15 | 20 | 1,22 | 0,08636 | 18,78 | 1252,00 | 3,10 |
| 20 | 20 | 1,25 | 0,09691 | 18,75 | 937,50 | 2,97 |
| 30 | 20 | <LD | | 20 | 666,67 | 2,82 |

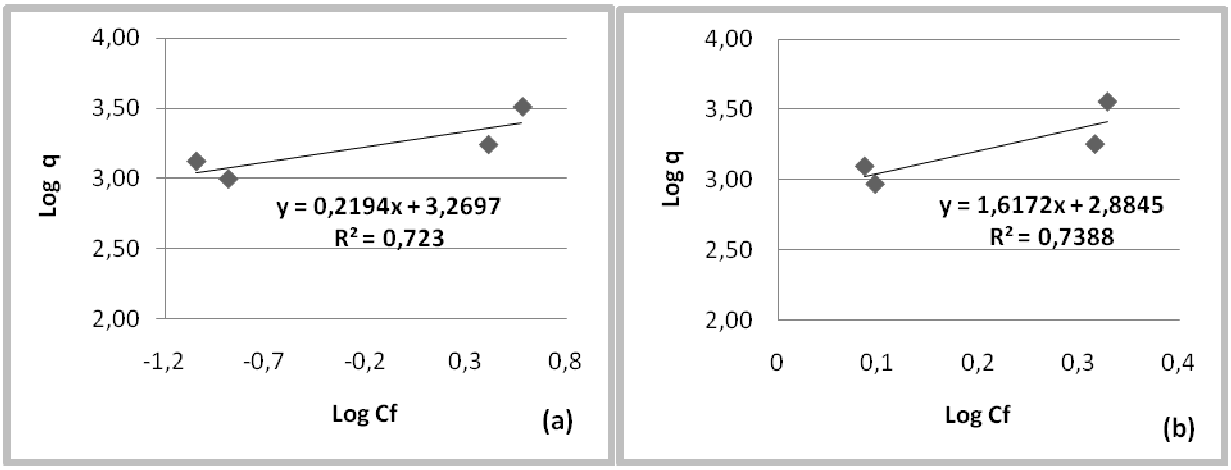


Figura 5.9: Isotermas de Freundlich para o 17β-estradiol com CAP A (parte a) e CAP B (parte b).

Para o 17α-etinilestradiol, os dados utilizados na construção da isoterma de Freundlich para o carvão A (Figura 5.9, parte a) estão exibidos na Tabela 5.13. Para o carvão B, os dados estão expostos na Tabela 5.14 e a isoterma apresentada na Figura 5.9 (parte b). Para CAP B, houve a redução dos pontos no ajuste linear, da mesma forma como descrito para os resultados de 17β-estradiol.

Tabela 5.13: Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17α-etinilestradiol com CAP A

| CAP A | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** | **Ci** | **Cf** | **logCf** | **X** | **q=X/M** | **logq** |
| mg/L | µg/L | µg/L | | µg/L | µg/g | |
| 5 | 20 | 4,56 | 0,658965 | 15,44 | 3088,00 | 3,49 |
| 10 | 20 | 3,32 | 0,521138 | 16,68 | 1668,00 | 3,22 |
| 15 | 20 | 0,07 | -1,1549 | 19,93 | 1328,67 | 3,12 |
| 20 | 20 | 0,12 | -0,92082 | 19,88 | 994,00 | 3,00 |
| 30 | 20 | 0,02 | -1,69897 | 19,98 | 666,00 | 2,82 |

Tabela 5.14: Dados para construção da isoterma de Freundlich para 17α-etinilestradiol com CAP B

| CAP B | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **M** | **Ci** | **Cf** | **logCf** | **X** | **q=X/M** | **logq** |
| mg/L | µg/L | µg/L | | µg/L | µg/g | |
| 5 | 20 | 1,66 | 0,220108 | 18,34 | 3668,00 | 3,56 |
| 10 | 20 | 1,59 | 0,201397 | 18,41 | 1841,00 | 3,27 |
| 15 | 20 | 0,3 | -0,52288 | 19,7 | 1313,33 | 3,12 |
| 20 | 20 | 0,44 | -0,35655 | 19,56 | 978,00 | 2,99 |
| 30 | 20 | <LD | | 20 | 666,67 | 2,82 |

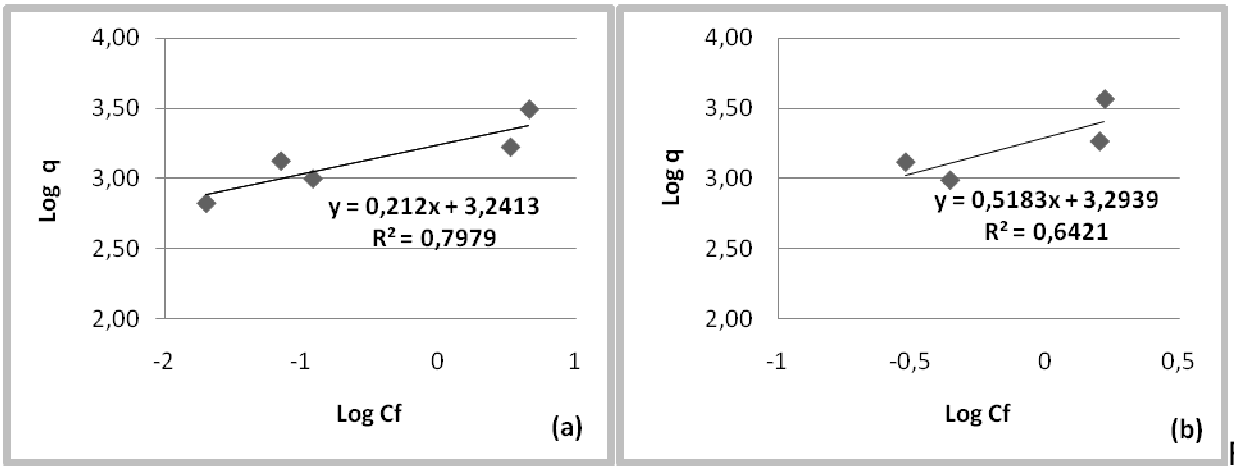



Figura 5.10: Isotermas de Freundlich para o 17α-etinilestradiol com CAP A (parte a) e CAP B (parte B).

A Tabela 5.15 apresenta as equações das isotermas de adsorção de Freundlich para os três compostos-alvo e os dois tipos de carvão em estudo. São explicitados os valores das constantes características K e n, além dos coeficientes de ajuste das equações ($R^2$) e a capacidade máxima de adsorção ($q_{e,max}$).

Observa-se da Tabela 5.15 que os valores de $R^2$ variaram entre 0,64 e 0,95. Alguns valores se apresentaram distantes do ideal ($R^2$=1,00), o que pode ser explicado pelo fato de se ter trabalhado com múltiplos solutos que competem entre si pelos sítios ativos de cada adsorvente (Brandão e Silva, 2006). Os valores de K indicados na tabela, importante salientar, têm como unidade $(\mu g/g)(L/\mu g)^{1/n}$. Observa-se, então, que o valor da constante K depende da unidade de concentração considerada, já que sua própria unidade tem um fator elevado a 1/n. Quanto mais próximo de 1 for o valor de n, menor será a influência do valor da unidade de concentração no valor da constante K. Os valores de K obtidos foram distintos quando se considera cada conjunto analito-CAP.

A partir dos valores de n é possível inferir sobre o grau de reversibilidade da adsorção. Observa-se que CAP A apresenta o maior potencial de dessorção (menor valor de n) quando em contato com o 4-nonilfenol. Este mesmo carvão é o detentor da maior irreversibilidade do processo entre os CAP e as substâncias analisadas, sendo a adsorção do 17α-etinilestradiol a mais intensa, quando considerado cada conjunto analito-CAP. Os valores de n encontrados para CAP B estão próximos àqueles encontrados por VERAS E BRANDÃO (2007) para carvões de origem vegetal. Enquanto os valores de n para CAP B permaneceram na faixa entre 0,62 e 1,93, as autoras determinaram valores na faixa de 0,45 a 1,53. O valor de n para o 4-nonilfenol no CAP B também está próximo àqueles encontrados por YU *et al*. (2008). Os autores encontraram valores de n de 1,14 e 1,28 para o 4-nonilfenol em isotermas realizadas em água deionizada. Já os valores de K obtidos foram 2,49 e 4,44, e a unidade corresponde foi estabelecida como $(ng/mg)(L/ng)^{1/n}$.

Tabela 5.15: Equação de Freundlich linearizada, $R^2$ e parâmetros K, n e $q_{e\ max}$ para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol com CAP A ou B.

| Composto | Carvão Ativado | Equação Linearizada | Ajuste $R^2$ | K $(\mu g/g)(L/\mu g)^{1/n}$ | n | $q_{e,\ max}$ (µg/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-nonilfenol | CAP A | Log qe = 2,3368 Log Ce + 2,4441 | 0,82 | 278 | 0,43 | 1394 |
| | CAP B | Log qe = 0,8976 Log Ce + 3,0495 | 0,95 | 1121 | 1,11 | 2093 |
| 17β-estradiol | CAP A | Log qe = 0,2194 Log Ce + 3,2697 | 0,72 | 1861 | 4,56 | 2166 |
| | CAP B | Log qe = 1,6172 Log Ce + 2,8845 | 0,74 | 767 | 0,62 | 2345 |
| 17α-etinilestradiol | CAP A | Log qe = 0,212 Log Ce + 3,2413 | 0,80 | 1743 | 4,72 | 2019 |
| | CAP B | Log qe = 0,5183 Log Ce + 3,2939 | 0,64 | 1967 | 1,93 | 2817 |

FUKUHARA *et al*. (2006) também avaliaram a adsorção de 17β-estradiol por carvão ativado em água deionizada, mas diferentemente do obtido neste trabalho, os autores encontraram valores de n dentro da faixa comum ao carvão ativado, entre 1,64 e 3,03. Os valores de K para o composto em água deionizada variaram entre 21,3 e 67,6. As dimensões dos fatores utilizados para determinar as constantes da isoterma de Freundlich foram C (mg/L) e X (mg/g). Segundo os autores, a constante K tende a aumentar quando a área superficial específica do CAP aumenta.

O valor de $q_{e,max}$ refere-se à quantidade de carvão necessária para atingir-se uma determinada concentração residual do composto de interesse. A partir da equação linear do modelo de Freundlich (Eq. 3.1), a capacidade máxima de adsorção foi calculada assumindo uma redução da ordem de 90% da concentração de cada composto estudado, tendo sido considerado o valor de $C_e$ igual a 2 µg/L. Assim,

entende-se que CAP B é o tipo de carvão que pode promover maior remoção interferentes endócrinos da mistura ou ainda ser utilizado em menor quantidade que CAP A. Para o 4-nonilfenol em CAP B, $q_{e,max}$ resulta em 2093 µg/g. Já para 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol esse parâmetro é igual a 2345 e 2817 µg/g, respectivamente.

Baseando-se nos valores de $q_{e,max}$ encontrados para cada tipo de carvão, é possível calcular a dosagem necessária, a partir da Eq. 3.6, para a remoção de cada composto estudado. Estimando a redução de cada interferente endócrino em 90%, partindo-se de concentrações iniciais iguais a 20 ou 2 µg/L, obtiveram-se valores da dosagem mínima de CAP A e CAP B na remoção dos compostos em água deionizada. Os resultados são visualizados nas Tabelas 5.16. De modo geral, as dosagens mínimas encontradas para os CAP estudados estão em concordância com as dosagens selecionadas para o estudo. A exceção ocorre para a adsorção do 4-nonilfenol no CAP A, que, segundo a fórmula aplicada, necessita de 273 mg/L para reduzir a concentração do composto de 2 para 0,2 µg/L. Essa situação implicaria, principalmente, no custo e na operação do tratamento de água, tornando impossível a aplicação de CAP em ETA.

Tabela 5.16: Dosagem mínima de CAP A e CAP B para redução de 20 para 2 µg/L e 2 para 0,2 µg/L de 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol.

| **Composto** | **Dosagem mínima de CAP (mg/L) para redução de** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **20 µg/L para 2 µg/L** | | **2 µg/L para 0,2 µg/L** | |
| | **CAP A** | **CAP B** | **CAP A** | **CAP B** |
| 4-nonilfenol | 12,9 | 8,6 | 273 | 6,8 |
| 17β-estradiol | 8,3 | 7,7 | 1,38 | 31 |
| 17α-etinilestradiol | 8,9 | 6,4 | 1,45 | 2,1 |

A dosagem de 15 mg/L anteriormente inferida como a mais adequada, com base nos resultados experimentais para a remoção dos compostos-alvo na água deionizada, seria suficiente para reduzir a sua concentração nas faixas consideradas na

Tabela 5.16. No entanto, lembra-se que a concentração dos interferentes endócrinos utilizados nos testes é elevada, quando comparada àquelas usualmente encontradas nas matrizes ambientais. Segundo YU *et al.*, a extrapolação dos dados obtidos em uma maior concentração para predizer a adsorção de compostos em concentrações ambientais pode refletir em uma superestimação da remoção dos mesmos. Deste modo, é importante a realização de testes que considerem a concentração ambiental dos contaminantes, o que implicaria no uso de técnicas analíticas mais sofisticadas que as empregadas no desenvolvimento do presente trabalho.

## 5.5 TESTES DE TRATABILIDADE

Os testes de tratabilidade consistiram da avaliação da capacidade dos carvões ativados estudados na remoção dos interferentes endócrinos em amostra de água bruta do rio Atibaia fortificada com 20 µg/L de cada composto na mesma solução. A seguir são apresentados os valores obtidos para alguns parâmetros de qualidade da água amostrada, a avaliação da remoção dos compostos e a comparação dos resultados com aqueles verificados em água deionizada.

### 5.5.1 Caracterização da água bruta

#### 5.5.1.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) da amostra, determinado após 3 horas da coleta, fixou-se em 7,38, dentro do intervalo indicado por LIBÂNIO (2008) para as águas naturais de superfície, em geral, entre 6,0 e 8,5, adequado à manutenção da vida aquática. Tal valor é um pouco superior àquele da água deionizada e, assim sendo, fez-se a comparação direta dos resultados obtidos em água deionizada e água bruta, desprezando-se qualquer influência deste parâmetro na adsorção.

### 5.5.1.2 Turbidez

A turbidez da água do Rio Atibaia foi estabelecida em 65 uT. Este valor está abaixo da média considerada para o ano de 2009, que foi de 96 uT, segundo o último relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo (CETESB, 2009). A turbidez natural das águas superficiais está, geralmente, compreendida entre 3 e 500 uT. Além da ocorrência de origem natural, a turbidez pode também ser causada por lançamentos de esgotos domésticos ou industriais (LIBÂNIO, 2008).

### 5.5.1.3 Demanda Química de Oxigênio

A partir do conhecimento de que o rio Atibaia recebe, a montante do ponto de captação em que se coletou a amostra, lançamento de esgoto sanitário e outros despejos industriais e agrícolas, decidiu-se medir o valor da Demanda Química de Oxigênio (DQO), parâmetro este que expressa a presença de matéria orgânica na água. A determinação da DQO da água bruta da amostra evidenciou um consumo de oxigênio igual a 35 mg/L.

### 5.5.1.4 Carbono Orgânico Dissolvido

O Carbono Orgânico Dissolvido (COD) representa a fração solúvel do Carbono Orgânico Total (COT), determinado ao filtrar a amostra em membrana 0,45 µm. Em águas superficiais, o teor de COT usualmente varia de 1 a 20 mg/L (LIBÂNIO, 2008). O valor de COD para a amostra de água bruta de 7,043 mg/L, bastante elevado quando se considera manancial superficial utilizado no abastecimento público, confirmou a presença de compostos orgânicos dissolvidos na água que certamente competiram com os compostos de interesse na adsorção.

## 5.5.2 Adsorção em água bruta

Os valores de eficiência de remoção e as concentrações residuais na água bruta são apresentados nas Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19 e Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, para o 4-nonilfenol, o 17β-estradiol e o 17α-etinilestradiol, respectivamente. As dosagens utilizadas nesta etapa, i.e., 10, 15 e 20 mg/Lforam selecionadas com base nos resultados de adsorção dos compostos em água deionizada.

Tabela 5.17: Concentração residual e porcentagem de remoção de 4-nonilfenol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

| **4-nonilfenol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 10 | <LD | <LD | 100 | 100 |
| 15 | <LD | <LD | 100 | 100 |
| 20 | <LD | <LD | 100 | 100 |

Os valores de 100% de remoção indicados para o 4-nonilfenol (Figura 5.11), tanto para CAP A quanto para CAP B, em todas as dosagens estudadas, são decorrentes das concentrações terem ficado abaixo do limite de detecção do método analítico. Além da eficiência de adsorção em si, tais resultados podem ter sido influenciados pela taxa de recuperação do método para o nonilfenol, de modo mais acentuado que para os demais compostos, uma vez que esta taxa é a menor dentre os três analitos. No que se refere à escolha da dosagem de carvão ativado para a remoção de nonilfenol, 10 mg/L seria a mais indicada, pelo critério econômico. Quanto ao melhor tipo de CAP, não foi possível avaliar a diferença.

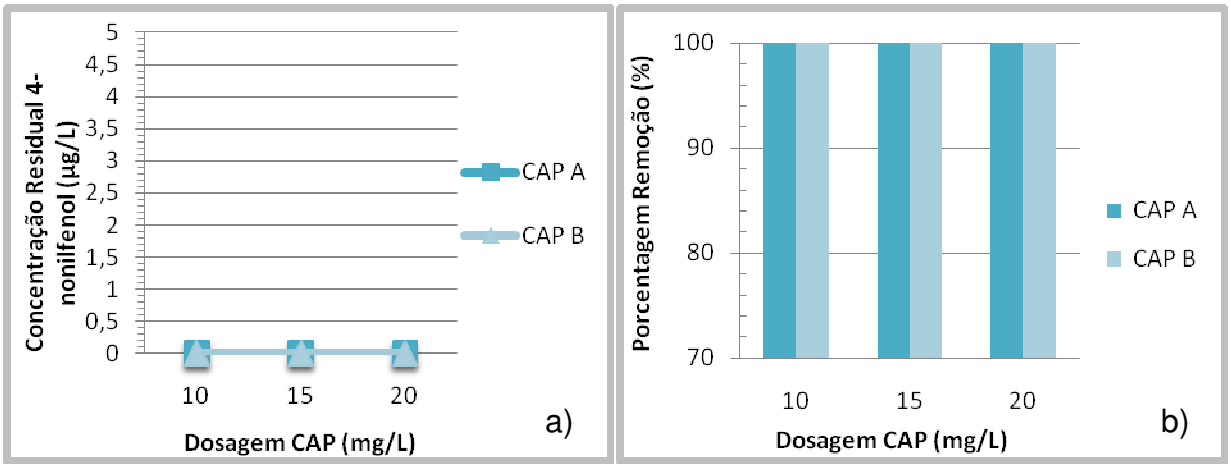



Figura 5.11: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 4-nonilfenol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

Os resultados de eficiência da remoção para o 17β-estradiol em água bruta (Tabela 5.18, Figura 5.12), indicaram o melhor desempenho do CAP B em relação ao outro, para cada dosagem considerada. Para o CAP B, os valores de remoção variaram de 86,3 a 90,9%, enquanto que para o CAP A, a variação foi de 77,2 a 88,4%, da menor para a maior dosagem.

Tabela 5.18: Concentração residual e porcentagem de remoção de 17β-estradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

| **17β-estradiol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 10 | 4,57 | 2,74 | 77,15 | 86,3 |
| 15 | 3,18 | 2,7 | 84,1 | 86,5 |
| 20 | 2,32 | 1,82 | 88,4 | 90,9 |

A seleção da dosagem de CAP para a ETA deve basear-se numa análise que tenha como critérios a eficiência e o custo do produto e a concentração residual limite estipulada para a água de abastecimento público (quer seja um limite a ser definido no Padrão de Potabilidade ou uma meta da própria companhia de saneamento). Certamente, na remoção do 17β-estradiol, o CAP B é o mais indicado. Considerando

que o custo do produto para a dosagem superior seja o dobro do custo da dosagem inferior e as eficiências com pouca diferença entre si, a dosagem de 10 mg/L pode ser suficiente, desde que atenda aos eventuais padrões estipulados.

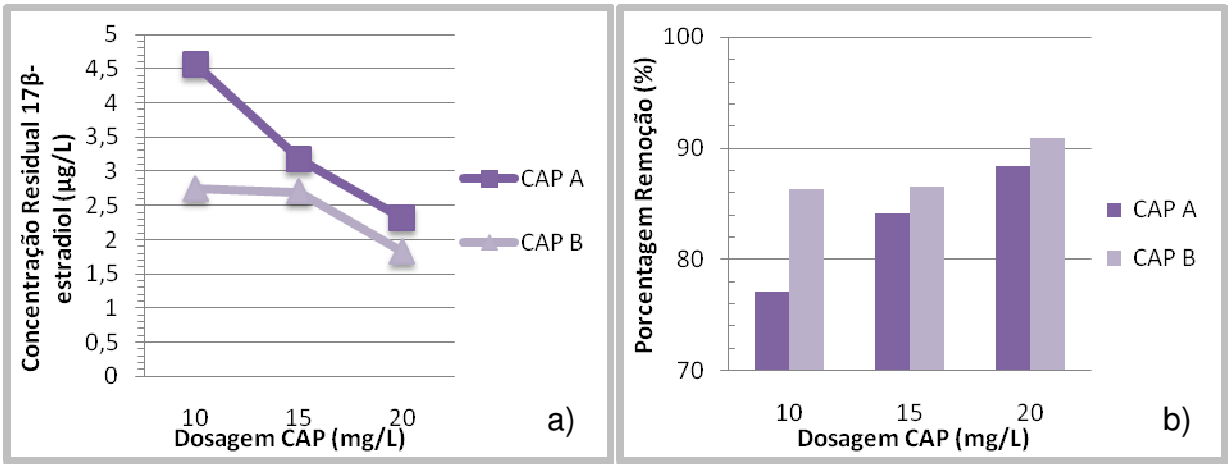



Figura 5.12: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17β-estradiol em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

A adsorção de 17α-etinilestradiol foi superior para o CAP B em relação ao CAP A, como observado para o 17β-estradiol. A variação na eficiência de remoção para o CAP A foi de 10,9% entre a menor e a maior dosagem. Para o CAP B, essa mesma variação foi de apenas 4,5%, evidenciando menor influência da dosagem para esse carvão, nas condições estudadas. A eficiência de remoção obtida na maior dosagem de CAP A (90,15%) é praticamente a mesma observada na menor dosagem do CAP B, o que pode ser confirmado na Tabela 5.19. Assim como para o 17β-estradiol, CAP B na dosagem de 10 mg/L, demonstra ser a melhor escolha na remoção dos compostos estudados.

Tabela 5.19: Concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

| 17α-etinilestradiol | Concentração Residual (µg/L) | | % Remoção | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | CAP A | CAP B | CAP A | CAP B |
| 10 | 4,15 | 2,2 | 79,25 | 89,0 |
| 15 | 2,86 | 2,1 | 85,7 | 89,5 |
| 20 | 1,97 | 1,3 | 90,15 | 93,5 |

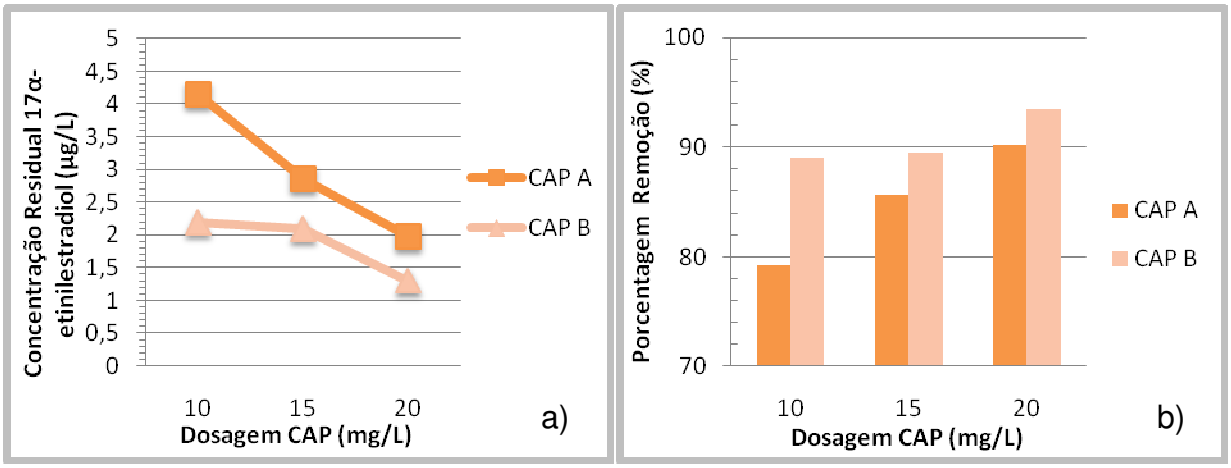



Figura 5.13: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP A e B em água bruta ($C_0$=20 µg/L).

FERNANDES (2007) estudou a remoção do hormônio 17α-etinilestradiol por oxidação com dióxido de cloro ou hipoclorito de sódio e por adsorção em carvão ativado em pó, seguido dos processos físico-químicos convencionais. Quando comparada a eficiência de ação dos agentes oxidantes, o hipoclorito de sódio apresentou melhores resultados na redução do 17α-etinilestradiol que o dióxido de cloro, fato que pode ser explicado devido ao maior valor de potencial de oxidação do primeiro. No entanto, o autor sugeriu que é necessária cautela no emprego da tecnologia de pré-oxidação, para a remoção de traços de fármacos na água, tendo em vista a possibilidade de formação de subprodutos da reação de oxidação, destacando o uso complementar de tecnologias como a adsorção em carvão ativado em pó (CAP). A maior efetividade na adsorção do 17α-etinilestradiol em CAP, sob dosagem a partir de 50,0 mg/Lde carvão, ocorreu com tempo de contato de 60 minutos. Segundo o autor, o uso do carvão ativado precisa ser

bem estudado, devido seu elevado custo. Ele também sugeriu que a influência da competição entre múltiplos solutos (adsorvatos) devam ser avaliadas, assim como a influência do tipo de carvão e do tempo de contato.

ROSSNER *et al*., (2009) avaliaram a capacidade de adsorção de 4 diferentes adsorventes na remoção de uma mistura de 28 tipos de contaminantes emergentes da água de um lago. Como adsorventes, foram selecionados dois tipos de zeólita, um tipo de resina carbonácea e um tipo de carvão ativado. Entre os contaminantes, foram selecionados estrona, estriol, 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol, cafeína, carbamazepina, diazepan e outros. A concentração dos contaminantes foi de 500 ng/L. Segundo os autores, a remoção dos contaminantes por carvão ativado foi a melhor entre os adsorventes comparados, alcançando remoções iguais ou superiores a 98%, quando empregadas dosagens de 10 mg/L. Utilizando uma dosagem de 1 mg/L de carvão ativado granular, foram obtidas remoções de 79% para o 17β-estradiol e 65% para o 17α-etinilestradiol. Os autores ainda sugerem que dosagens habitualmente utilizadas na remoção de gosto e odor em ETA são suficientes para remover a maioria dos contaminantes orgânicos testados.

Resultados similares foram encontrados por WESTERHOFF *et al*. (2005). Após 4 horas de contato e utilizando dosagens de 5 mg/L de carvão ativado em pó, remoções médias de 84 e 77% foram obtidas para 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol, respectivamente, em 3 diferentes amostras de água de abastecimento e um tipo de água fortificada com matéria orgânica. Foi simulado o tratamento convencional das amostras, fortificada com 62 tipos de contaminantes orgânicos, incluindo interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. Após a adição de coagulantes, menos de 25% da maioria dos contaminantes adicionados na solução foram removidos. Quando adicionados 5 mg/L de CAP, remoções da ordem de até 95% foram alcançadas para compostos polares e até 98% para compostos voláteis.

### 5.5.2.1 Adsorção em água deionizada *versus* água bruta

A adsorção dos três compostos em água deionizada foi superior àquela observada na água bruta, quando considerada a mesma dosagem e tipo de carvão. A Tabela 5.20 e a Figura 5.14 exemplificam esse comportamento para o 17α-etinilestradiol no CAP B, nas dosagens de 10, 15 e 20 mg/L. Tais resultados são explicados pela adsorção competitiva decorrente da presença de outros compostos na água bruta. Mesmo assim, os adsorventes selecionados mantiveram desempenho com eficiência sempre superior a 75%.

Tabela 5.20: Comparação da concentração residual e porcentagem de remoção de 17α-etinilestradiol para CAP B em água deionizada e água bruta ($C_0$=20 µg/L).

| **17α-etinilestradiol** | **Concentração Residual (µg/L)** | | **% Remoção** | |
|---|---|---|---|---|
| Dosagem (mg/L) | Água deionizada | Água Bruta | Água deionizada | Água Bruta |
| 10 | 1,59 | 2,2 | 92,1 | 89,0 |
| 15 | 0,30 | 2,1 | 98,5 | 89,5 |
| 20 | 0,44 | 1,3 | 97,8 | 93,5 |

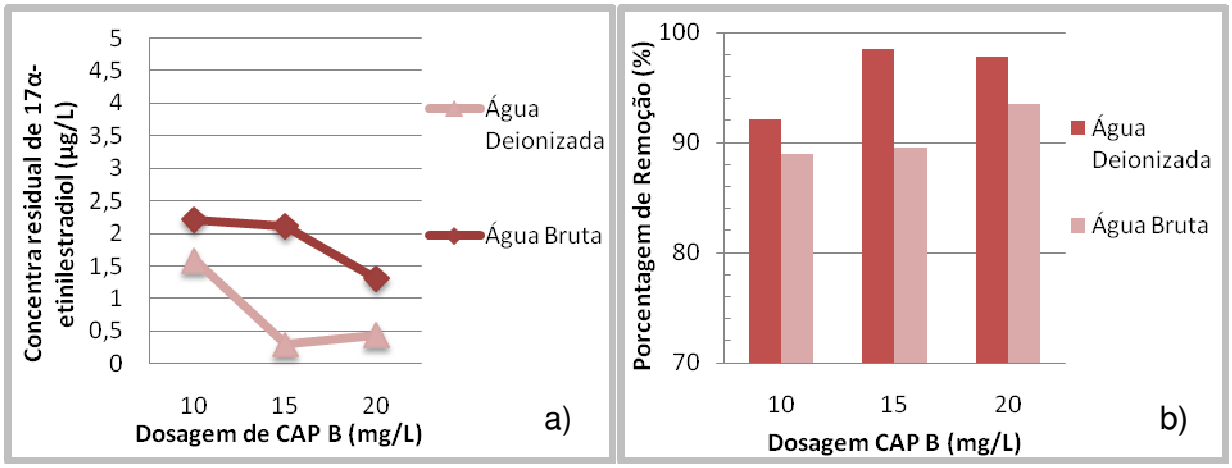



Figura 5.14: Concentração residual (parte a) e porcentagem de remoção (parte b) de 17α-etinilestradiol para CAP B em água deionizada e bruta ($C_0$=20 µg/L).

A análise comparativa da adsorção dos compostos-alvo entre água deionizada e água bruta demonstrou uma inversão do desempenho dos dois tipos de carvão. Na água deionizada, o CAP A, em geral, considerando-se os três compostos, apresentou maior eficiência que o CAP B para as dosagens iguais ou superiores a 15 mg/L, que resultaram em valores de remoção superiores a 90%. A exceção ocorreu para o 17α-etinilestradiol, na dosagem de 15 mg/L, com eficiências de 94,7% para o CAP A contra 98,5% para o CAP B. Na água bruta, por outro lado, o CAP B apresentou uma maior eficiência de remoção quando comparado ao CAP A, em todas as dosagens, i.e., 10, 15 e 20 mg/L.

O CAP A apresenta, com base na análise do número de iodo, menor volume de microporos que o CAP B. Os três compostos, por sua vez, apresentam massa e volume molar similares, com tamanhos de moléculas que permitem sua adsorção nos microporos. Na água deionizada a competição pelos sítios do carvão ativado ocorreu apenas entre as moléculas dos três compostos. Assim sendo, eles puderam adsorver tanto em microporos quanto em macroporos. Nessa etapa, a quantidade e disponibilidade de microporos não foram determinantes na eficiência da adsorção. Ao contrário, na água bruta, com a presença de outros compostos que competiram pelos sítios do carvão ativado, dentre eles macromoléculas, e.g., substâncias húmicas, que adsorvem nos macroporos, a disponibilidade de microporos foi determinante na adsorção dos compostos-alvo. Por isso o CAP B, com maior volume de microporos apresentou, na água bruta, melhor desempenho.

Avaliando os resultados dos testes de tratabilidade, considera-se que o CAP B é o melhor tipo de carvão ativado para remoção dos interferentes endócrinos estudados. Considerando que as empresas de saneamento compram CAP através de licitações, e que estas são baseadas, além do preço, em algumas especificações técnicas do produto, aconselha-se que o número de iodo, além de parâmetros como superfície específica e quantidade de micro e mesoporos, seja um dos fatores determinantes na compra do carvão, devendo ser maior ou igual a 800 mg/g, diferentemente do sugerido na norma EB-2133 da ABNT, que recomenda o valor de

600 mg/g como o valor mínimo do número de iodo para uso de carvões ativados em pó em estações de tratamento de água. Salienta-se que a SANASA tem adotado o valor mínimo do número de iodo igual a 600 mg/g, como sugerido pela norma.

A dosagem máxima de carvão ativado usualmente utilizado para remoção de compostos causadores de gosto e odor na companhia de saneamento municipal é igual a 25 mg/L, por critérios técnico-operacional e econômico (SANASA, 2011). A aplicação de carvão ativado, mesmo com o objetivo de eliminar odor e gosto da água, pode acarretar a remoção de interferentes endócrinos bem como de outros compostos presentes no manancial, como sugerido por YU *et al.* (2008). Embora não exista legislação em vigor no Brasil que limite a presença desses compostos na água de abastecimento público, considera-se que a aplicação de CAP seja realizada pelo princípio da precaução. Dosagens iguais a 10 mg/L de CAP B , para o caso estudado, já demonstram uma remoção da ordem de 90%, diminuindo significativamente a presença dos compostos-alvo na água bruta.

# 6 CONCLUSÕES

Os interferentes endócrinos 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol foram satisfatoriamente removidos por adsorção em carvão ativado em pó. Nas condições estudadas, atingiu-se o mínimo de 77% de remoção na menor dosagem aplicada, com concentração residual máxima de 4,57 µg/L, tanto em água deionizada quanto na água do rio Atibaia no ponto de captação do município de Campinas-SP.

Quanto aos modelos empregados na determinação das isotermas de adsorção, o de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos. A partir do cálculo da capacidade adsortiva máxima, o CAP B foi o mais indicado para a remoção dos três compostos-alvo em água deionizada. Os coeficientes das isotermas obtidas para 4-nonilfenol, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol, neste carvão, foram de, respectivamente, 1,11; 0,62 e 1,93 para n e 1121; 767 e 1967 $(\mu g/g)(L/\mu g)^{1/n}$ para K. As respectivas capacidades adsortivas máximas resultantes foram de 2093; 2345 e 2817 µg/g.

Quanto ao tipo de carvão, os resultados experimentais em água bruta indicaram que o CAP B (número de iodo igual a 869 mg/g) foi mais adequado na remoção dos contaminantes que o CAP A (número de iodo igual a 662 mg/g). Dosagens iguais ou superiores a 10 mg/L para CAP B resultaram em remoções superiores a 85%. A ordem decrescente de eficiência de remoção para o CAP B, na dosagem de 10 mg/L, foi: 4-nonilfenol > 17α-etinilestradiol > 17β-estradiol.

Quanto à influência da matéria orgânica na adsorção dos compostos, conclui-se que a mesma promoveu a diminuição da remoção dos compostos estudados pelos CAP, quando comparado aos resultados em água deionizada, confirmando a adsorção competitiva, mas ainda assim mantendo eficiência de remoção sempre maior que 77%.

# 7 RECOMENDAÇÕES

Considerando a relevância dos interferentes endócrinos, embora ainda não contemplados no padrão de potabilidade vigente no Brasil, e tendo em vista a ocorrência destes compostos em bacias hidrográficas densamente ocupadas, industrializadas e, na maioria dos casos, com baixo nível de tratamento de esgoto, recomenda-se, pelo princípio da precaução, a permanente aplicação do CAP em estações de tratamento de água cujo manancial apresente histórico de ocorrência de compostos orgânicos potencialmente nocivos à saúde humana.

Sugere-se, para as ETA de Campinas que captam água do rio Atibaia, a utilização de carvão ativado em pó com número de iodo igual ou superior a 800 mg/g, em dosagem igual ou superior a 10 mg/L, aplicando-se na captação, no intuito de aumentar o tempo de contato, ou na chegada da estação. Ressalta-se que outras características importantes dos CAP, como superfície específica e quantidade de micro e mesoporos, não avaliadas neste trabalho, também devem ser ponderadas na escolha do carvão ativado em pó para as ETA.

Recomenda-se avaliar a aplicação do CAP combinado com os outros processos físico-químicos utilizados numa ETA convencional, através de estudos de bancada e escala piloto. A avaliação estatística dos resultados deve ser igualmente considerada.

Aconselha-se o monitoramento da ocorrência dos interferentes endócrinos nos mananciais e a realização de estudos de adsorção que considerem as concentrações ambientais, acurando os resultados aqui obtidos.

# 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ADAMS, C., WANG, Y., LOFTIN, K e MEYER, M. **Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process**. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, p. 253-260, 2002.

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

APHA. **SM20 4500 $H^+$ B, SM20 2130 B, SM20 5220 e SM20 5310. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** *American Public Health Association*, EUA, 1998.

ASTM**. D3860-98 (reapproved 2008): Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique.** *American Society for Testing and Materials*, EUA, 1998.

AZZOUZ, A., SOUHAIL, B. e BALLESTEROS, E. **Continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry determination of pharmaceuticals and hormones in water samples.** *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 2956-2963, 2010

BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A. e SAMPERI, R. **Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiver river plant**. Environmental Science & Technology, v. 34, n.24, p. 5059-5066, 2000.

BARROS, C.B. **Validação de métodos analíticos**. *Biológico*, v.64, p.175-177, 2002.

BILA, D.M. e DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências.** *Química Nova,* v. 30, n. 3, 651-666, 2007.

BODZEK, M. e DUDZIAK, M. **Elimination of steroidal sex hormonones by conventional water treatment and membrane processes**. Desalination, v. 198, p. 24-32, 2006.

BOLONG, N., ISMAIL, A. F., SALIM, M. R.; MATSUURA, T. **A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal**. Desalination, v. 239, p. 229-246, 2009

BONATO, P.S. **Cromatografia gasosa**. In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

BORIN, A. **Apostila da Disciplina de Química Analítica**, Faculdade de Química Tecnológica, PUC-Campinas, 2008.

BRAGA O., SMYTHE G. A., SCHAFER N. J. e FEITZ J. **Fate of steroid estrogens in Australian inland and coastal wastewater treatment plants**. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 3351-3358, 2005.

BRANDÃO, C.C.S e SILVA, A.S. Remoção **de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado**. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Edital 4 (Prosab 4). **Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano**. Valter Lúcio de Pádua (Coordenador), 2006.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução-RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm Acesso em 22.02.11

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias. *Diário Oficial da União*, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de portabilidade, e da outras providências. *Diário Oficial da União*, 26 mar. 2004.

BRAUN, P., MOEDER, M., SCHRADER, ST., POPP, P., KUSCHK, P. E ENGEWALD, W. **Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17α-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, v. 988, p. 41-51, 2003.

BRICIU, R. D., KOT-WASIK, A. e NAMIESNIK, J. **Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments.** *Journal of Chromatographic Science*, v. 47, p. 127-139, 2009.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L. e RIBEIRO, M.L. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p.129-146, 2003.

CEBALLOS, B.S.O. de; DANIEL, L.A. e BASTOS, R.K.X. **Tratamento de Água para Consumo Humano: Panorama Mundial e Ações do Prosab**. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Edital 5 (PROSAB 5). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no t ratamento de água para consumo humano**. Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

CESTESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo de 2009**, http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes-/-relatorios. Acesso em 07.04.11

CHANG, H.-S.; CHOO, K.-H.; LEE, B. e CHOI, S.-J. **The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1-12, 2009.

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

COLBORN, T., DUMANOSKI, D. e MYERS, J. P. ***O Futuro Roubado***. (tradução: Claudia Buchweitz) Porto Alegre. L&P. 354p, 1997.

COLBORN, T. e CLEMENT, C. **Chemically-induced alterations in sexual and functional development: The wildlife human connection**. *Princeton Scientific Publishing*, p. 289 – 283, 1992.

COLLINS, C.H. **Princípios básicos de cromatografia**. In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

CORDEIRO, D. **Uso de bioindicador de efeito endócrino e validação do método para determinação de hormônios na água da Represa Municipal de São José do Rio Preto, SP**. *Dissertação de Mestrad*o, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.

DI BERNARDO, L e DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Volumes 1 e 2, Editora Rima, São Carlos, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. e CENTURIONE FILHO, P.L**. Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. Editora Rima, São Carlos, 2005.**

ESPERANZA, M., SUIDAN, M. T., NISHINURA, F.,WANG, Z., ORIAL, G. A., ZAFFIRO,A., MACCAULEY, P. e SAYLES, G. **Determination of sex hormones and nonylphenol ethoxylates in the aqueous matrices of two pilot-scale municipal wastewater treatment plants.** *Environmental Science & Technology*, v.38, p.3028 – 3035, 2004

FERNANDES, R. **Estudos de Remoção de 17α-Etinilestradiol de Águas para Abastecimento, utilizando Dióxido de Cloro, Hipoclorito de Sódio, Carvão Ativado em Pó (CAP) e Tratamento Físico-químico.** Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2007.

FERREIRA FILHO, S. S. **Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e gosto em águas de abastecimento**. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.1, n.4, p.131-143, 1996.

FONTENELE, E.G.P.; MARTINS, M.R.A.; QUIDUTE, A.R.P. e MONTENEGRO JÚNIOR, R.M. **Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos.** *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, v. 54, p. 6-16, 2010.

FÜERHACKER, M**. Endocrine disrupters in the aquatic environment: The Austrian approach – ARCEM**. International Water Association. Home page: workshop on endocrine disruptors 7 – 12 April 2002. www.iwahq.org.uk//template.cfm?name=edworkshop Acesso em 15.01.09

FÜERHACKER, M., DÜRAUER, A., JUNGBAUER, A. **Adsorption isotherms of 17β-estradiol on granular activated carbon (GAC).** *Chemosphere,* v. 44, p. 1573-1579, 2001.

FUKUHARA, T.; IWASAKIA, S.; KAWASHIMAB, M. e SHINOHARAB, O. **Adsorbability of estrone and 17*b*-estradiol in water onto activated carbon**. *Water Research*, v. 40, p. 241-248, 2006.

GEROLIN, E. R. **Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré-SP.** *Tese de doutorado.* UNICAMP. Faculdade de Engenharia Civil. 2008.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação de interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** *Tese de doutorado.* UNICAMP. Instituto de Química. 27 setembro 2006.

GILBERTSON, T., KUBIAK, T., LUDWIG, J. e FOX, G. **Great Lakes embryo mortality, edema, and deformities syndrome (GLEMEDS) in colonial fish-eating birds: similarity to chick-edema disease.** Journal of Toxicology and Environmental Health, v. 33, p. 455-520, 1991.

GOUVEIA, J.L.N e SERIACOPI, M.T. **Monitoramento Ambiental**. Disponível em http://www.bvsde.ops-oms.org/tutorial1/p/monimedi/ Acesso em 25.05.2011.

GROVER, D.P.; ZHOU, J.L.; FRICKERS, P.E. e READMAN, J.W. **Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewageeffluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water**. *Journal of Hazardous Materials*, v.185, p.1005-1011, 2011.

GUIMARÃES, J.R.P. de F. **Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional.** Disponivel em**:** http://www.acpo.org.br/biblioteca/03_interferentes_hormonais/joao_roberto.pdf Acesso em 23.03.2011.

GUIOCHON, G.; GUILLEMIN, C.L. **Gas Chromatography**. *Review of Scientific Instuments,* v. 61, n. 11, p. 3317-3339, 1990.

HAO, C., ZHAO, X. e YANG, P. **GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, p. 569-580, 2007.

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

HUNT, G. e HUNT, M. **Female-female pairing in Western gulls (*Larus Occidentalis*) in Southern California.** *Science*, v. 196, p. 1466-1467, 1977.

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

KIM, S. D., CHO, J., KIM, I. S., VANDERFOD, J. e SNYDER, S. A. **Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disrupter in South Korean surface, drinking, and waste water.** *Water Research,* v. 41, p. 1013-1021. 2007.

KNACKER, T. **European Union research project: *POSEIDON – environmental risk assessment*.** International Water Association. www.iwahq.org.uk//template.cfm?name=edworkshop.Acesso em 16.01.09

KOBUKE, Y., TANAKA, H. e MAGARA, Y. **Research in Japan: Nationwide and regional river monitoring studies as well as bioassays and treatment of EDs in waterworks.** www.iwahq.org.uk//template.cfm?name=edworkshop Acesso em 15.01.09

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B. e BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S Streams, 1999 – 2000: A National Reconnaissance.** *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202 – 1211, 2002.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. Campinas, Editora Átomo, 2ª edição, 2008.

MASON, C., FORD, T., e LAST, N. **Organochlorine residues in british otters.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 36, p. 656-661, 1986.

MICHAEL, J. **Are problems with male reproductive health cause by endocrine disruption*?*** *Occupational and Environmental Medicine*, v. 58, p. 281-288, 2001.

MIERZWA, J.C. AQUINO, S.F. e VERAS, L.R.V. **Remoção de Desreguladores Endócrinos.** In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Edital 5 (PROSAB 5). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MOREIRA, D. S., AQUINO, S. F., AFONSO, R. J. C. F., SANTOS, E. P. C. C., PÁDUA, V. L. **Ocorrência de estradiol, etinilestradiol e nonilfenol em mananciais da Região Metropolitana de Belo Horizonte.** *Anais do 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2009.

NGHIEM, L. D., SÄCHER, A. I. e ELIMELICH, M**. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms.** *Environmental Science & Technology*, v. 38, p.1888-1896, 2004

OAKES. K. D., TREMBLAY, L. A. e KRAAK, G. J. **Short-term lab exposures of immature rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) to sulfite and kraft pulp-mill effluents: Effects on oxidative stress and circulating sex steroids.** *Environmental Toxicology and Chemistry,* v.24*, p.1451-1461, 2005.*

PETROVIC, M., GONZALES, S., E BARCELÓ, D. **Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water**. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, p. 685-696, 2003.

PETROVIC, M., DIAZ, A., VENTURA, F. e BARCELÓ, D. **Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production.** *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 4442-4448, 2003.

PIETROGRANDE, M.C. e BASAGLIA, G. **GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices**. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 11, p. 1086-1094, 2007.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO, EDITAL 4 (PROSAB 4). **Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano**. Valter Lúcio de Pádua (Coordenador), 2006

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO, EDITAL 5 (PROSAB 5). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PURDOM, C., HARDIMAN, P., BYE, V., ENO, N., TYLER, C. e SUMPTER, J. **Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works**. *Chemistry and Ecology*, v. 8, n.4, p. 275-285, 1994.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia.** *Tese de mestrado.* UNICAMP. Instituto de Química. 20 de julho de 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. e MELO, L.F.C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. *Química Nova,* v. 27, n. 5, 771-780, 2004.

ROSENFELDT, E. J. e LINDEN, K. G. **Degradation of endocrine disrupting chemical bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes.** *Environmental Science & Technology*, v.38, p.5476-5483, 2004

ROSSNER, A.; SNYDER, S.A. e KNAPPE, D.R.U. **Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents.** *Water Research*, v.43, p.3787-3796, 2009.

ROUTLEDGE, E. J., SHEAHAN, D., DESBROW, C., BRIGHTY, G. C., WALDOCK, M. e SUMPTER, J. P. **Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. Z. In vivo responses in trout and ruack**. *Environmental Science & Technology*, v.32, n.11, p.1559-1565, 1998.

SADIK, O. A. e WITT, D. M. **Monitoring endocrine-disrupting chemicals.** *Environmental Science & Technology*, v.33, n.17, p.368-374, 1999.

SAHA, B.; KAROUNOU, E. e STREAT, M. **Removal of 17b-oestradiol and 17a-ethinyl oestradiol from water by activated carbons and hypercrosslinked polymeric phases**. *Reactive & Functional Polymers*, v. 70, p. 531–544, 2010.

SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A). **Comunicação pessoal** (correio eletrônico) com Sidnei Lima Siqueira, coordenador. 2011

SANTAMARTA, J. **A ameaça dos disruptores endócrinos**. *Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável*, v.2, n.3, 2001.

SARTORATTO, A. **Desenvolvimentos Metodológicos em Microextração em Fase Sólida acoplada a Cromatografias Gasosa e Líquida.** *Tese de Doutorado***,** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SCHAFER, A. I., NGHIEM, L. D., e WAITE, T. D. **Removal of the natural hormone estrone from solution using nanofiltration and reverse osmosis.** *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 182-188, 2003.

SEKI, M., YOKOTA, H., MAEDA, M. e KOBAYASH, K. **Fish full life-cycle testing for 17β-estradiol on medaka (Oryzias latipes).** *Environmental Toxicology and Chemistry.* v.24 n.5, p.1259-1266, 2005.

SHARPE, R. M. e IRVINE, D. S. **How strong is the evidence of a link between environmental chemicals and adverse effects on human health?** *British Medical Journal*, v. 328, p. 447-451, 2004.

SHAW, D.J. **Introdução à Química de Colóides e de Superfícies.** Blücher: São Paulo, 1975.

SKAKKEBAEK, N. E., LEFFERS H., RAJPERT-DE MEYTS, E. R., CARLSEN E. e GRIGOR, K. M. **Should we watch what we eat and drink?** *Trends in Endocrinology & Metabolism*, v. 11, n.7, p.291-293, 2000.

SNYDER, S A. **Endocrine disruptors and pharmaceutically active compounds: U.S. regulations and research.** Disponível em: www.iwahq.rg.uk//template,cfm?name=edworkshop Acesso em 15.01.09

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.A.F.; MONTAGNER, C.C. e JARDIM, W.F. **Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais**. *Caderno Temático*, v. 6, 27p. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

STAHL, N.S.P. **Influência do uso de carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento**. *Dissertação de Mestrado*. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 1996.

TYLER, C. R. e ROUTLEDGE, E. J. **Oestrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 70, n. 9, p. 1795 – 1804, 1998.

VAN WYK, J. H. **Endocrine disruptors in the aquatic environment: The South African research program.** Disponível em: www.iwahq.org.uk//template.cfm?name=edworkshop Acesso em 16/01/09

VANDELAC, L. **Endocrine disruption agents: environment, health, public policies and precautionary principle.** *Bulletin of Academic Medicine*, v. 184, n.7, p. 1477-1486, discussion 1487-1490, 2000.

VERAS, D.F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada**. *Dissertação de mestrado*. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 135p. 2006.

VERAS, D. F., BRANDÃO, C. C. S. **Remoção do perturbador endócrino 17β-estradiol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada.** *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2007.

VIENO, N. M., TUHKANEN, T. e KRONBERG, L. **Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation.** *Environmental Technology*, v. 27, p. 183-192, 2006.

WATERS, 2010. **Cátalogo de produtos**. www.waters.com. Acesso em 01.06.2010

WANG, C.; SHI, H.; ADAMS, C.D.; GAMAGEDARA, S.; STAYTON, I.; TIMMONS, T. e MA, Y. **Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** *Water Research*, v.45, p.1818-1828, 2011.

WESTERHOFF, P., YOON, Y., SNYDER, S. e WERT, E. **Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes.** *Environmental Science & Technology*, v. 39, p.6649-6663, 2005.

YOKOTA, H.; SEKI, M.; MAEDA, M.; OSHIMA, Y.; TADOKORO, H.; HONJO, T. e KOBAYASHI, K. **Life-cycle toxicity of 4-nonylphenol to medaka (*oryzias latipes*).** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 11, p. 2552–2560, 2001.

YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S. A., ESPARZA, M. **HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl**

**estradiol on powdered activated carbon.** *Water Research*, v. 37, p. 3530-3537, 2003.

YU, Z., PELDSZUS, S. e HUCK, P. M. **Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound - Naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon.** *Water Research*, v. 42, p. 2873-2882, 2008.