

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**JULIANO CÉSAR REGO FERREIRA**

**REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM EFLUENTES  
SANITÁRIOS ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO**

**CURITIBA**

**2011**

**JULIANO CÉSAR REGO FERREIRA**

**REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM EFLUENTES  
SANITÁRIOS ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Prof. Dra. Daniela Neuffer  
Co-orientadora: Prof. Dra. Karen Juliana do Amaral

**CURITIBA**

**2011**

F383

Ferreira, Juliano César Rego

Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado / Juliano César Rego Ferreira. – Curitiba, 2011.

160 f.: il., tab.

Dissertação (mestrado profissional) – Universidade Federal do Paraná, SENAI - PR, *Universität Stuttgart*, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Daniela Neuffer

Coorientadora: Karen Juliana do Amaral

1. Esgotos. 2. Efluente – Qualidade. 3. Carbono ativado. I. Neuffer, Daniela. II. Amaral, Karen Juliana do Amaral. III. Título.

CDD: 628.3

## TERMO DE APROVAÇÃO

JULIANO CÉSAR REGO FERREIRA

### REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM EFLUENTES SANITÁRIOS ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO

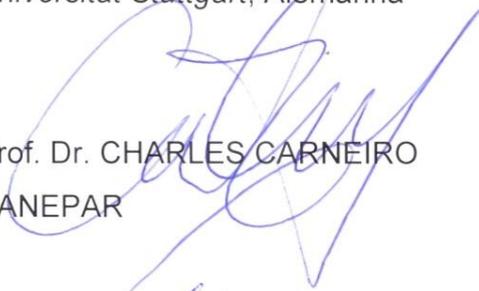
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

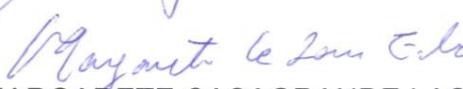
Orientadora:

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> DANIELA NEUFFER  
*Universität Stuttgart*, Alemanha

Co-orientadora:

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> KAREN JULIANA DO AMARAL  
*Universität Stuttgart*, Alemanha

  
Prof. Dr. CHARLES CARNEIRO  
SANEPAR

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE  
DEQ, Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 18 de outubro de 2011.

*Dedico este trabalho a toda a minha família em especial à minha esposa Paula, a minha filha Olívia, aos meus pais Luiz Antonio e Isabel e aos meus irmãos Junior e Maraisa que sempre me incentivaram e me apoiaram nas horas mais fáceis e nas mais difíceis.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus pela grande oportunidade.

A minha esposa Paula e minha filha Olívia pelo apoio incondicional, por terem aberto mão de tudo e me acompanharem nesta jornada.

A minha orientadora Professora Dra. Daniela Neuffer pelo apoio, carinho, compreensão, dedicação e incentivo. Especialmente durante o período de permanência na Alemanha.

A Bertran KÜch pelo excepcional apoio nos experimentos realizados, pela paciência, dedicação e compreensão.

Ao Curso de Mestrado pelo incentivo através do fornecimento de bolsa de mestrado.

Ao DAAD e ao governo alemão pelo apoio com a bolsa de incentivo que possibilitou o desenvolvimento de parte deste trabalho em Stuttgart - Alemanha.

À SANEPAR pelo apoio e pela liberação o qual permitiu o desenvolvimento da pesquisa na Universidade de Stuttgart.

À Professora Dra. Karen do Amaral pelo apoio no desenvolvimento deste estudo, e aos demais professores do programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano Industrial da UFPR, Universidade de Stuttgart e SENAI-PR, especialmente aos professores Jörg Metzger, Uwe Menzel, Andreas Grauer, Regina Weinschutz, Álvaro Mathias, Marielle Rebellato, Mauricy Kawano e Klaus Fischer.

Aos amigos saneparianos da USEG, USAG, GPDO, DMA e USRH pelo apoio em especial aos colegas da USGA Solange, Lutero, Megrith, Luiz Gustavo e Murilo.

A todos os colegas do curso de mestrado em especial aos que me acompanharam nesta feliz aventura em outro continente.

Aos colegas de Stuttgart que de alguma forma ajudaram, seja no desenvolvimento das atividades, ou no dia-a-dia em Stuttgart e em especial a Gertrudes Joas, Ursula Habel, Carlos Pacheco e Werner Kessler.

Aos amigos e familiares que de alguma forma contribuíram, em especial aos meus pais, sogros e irmãos.

## RESUMO

Os micropoluentes emergentes são substâncias que não foram previamente incluídas em programas nacionais ou internacionais de monitoramento e vêm sendo introduzidos no meio ambiente através das atividades antropogênicas. Uma grande parte destes contaminantes não são ou são parcialmente removidos pelos sistemas de tratamento de esgoto convencionais, e podem apresentar um efeito deletério ao ser humano e ao meio ambiente. Com isso, para uma remoção adicional destes micropoluentes do esgoto é necessário a adoção de tecnologias avançadas de tratamento, dentre as quais se encontram a adsorção em carvão ativado em pó (CAP). Avaliou-se a remoção de quinze micropoluentes emergentes do efluente secundário da ETE Büssau, localizada em Stuttgart, na Alemanha, pelo processo de adsorção em CAP. Os micropoluentes avaliados pertencem aos fármacos, produtos de cuidado pessoal (PCPs), retardadores de chama e plastificantes organofosforados (RCPOs) e outros (MTBT e BT). Estudou-se a influência do uso de três tipos diferentes de CAP: Norit, Silcarbon e Merck, com três diferentes tempos de contato: 15, 30 e 40 minutos e dosagens do produto: 5, 10, 20 e 40 mg/L. Dos fatores envolvidos com o tratamento, identificou-se que a variável mais relevante é a dosagem de CAP. Dentre os CAPs estudados o Norit apresentou os melhores resultados de remoção e o tempo de contato estabelecido como ideal foi de 30 minutos. Nesta configuração, foram identificadas remoções da carga total de micropoluentes na ordem de 45% na dosagem de 5 mg/L, de 70% para 10 mg/L de CAP e de 92% para a dosagem de 20 mg/L. Nos fármacos foram alcançadas eficiências de remoção superiores ou próximas a 80% com uma dosagem de 10 mg/L do produto, enquanto que na dosagem de 20 mg/L os compostos atingiram desempenhos superiores a 90%. Para os PCPs o DEET foi o único que apresentou remoções inferiores a 75% com a dosagem de 10 mg/L de CAP, e na dosagem de 20 mg/L foram atingidas remoções superiores a 90% para todos os PCPs. Os RCPOs apresentaram remoções variando de 49% (TCEP) a 91% (TDCP) para a dosagem de 10 mg/L e para 20 mg/L foram atingidas remoções de 86% (TCEP) a 99% (TDCP). Por último, o MTBT e o BT obtiveram remoções iguais ou superiores a 60%, já na dosagem inicial de 5 mg/L de CAP. Portanto, o tratamento com CAP se apresentou eficaz na remoção dos poluentes alvo deste estudo. Além disso, foi realizado um comparativo pontual, avaliando a presença de micropoluentes orgânicos entre efluentes secundários da ETE Büssau, Stuttgart-Alemanha e da ETE Belém, Curitiba-Brasil. Neste comparativo não apresentaram-se diferenças significativas da presença de micropoluentes emergentes nos efluentes, mas inesperadamente na ETE Belém, foram identificados poluentes clássicos como pesticidas, herbicidas e fungicidas, com concentrações de até 1,6 µg/L do herbicida Clomazon.

Palavras-chave: Adsorção em carvão ativado. Micropoluentes emergentes. Tratamento de esgoto.

## ABSTRACT

The emerging micropollutants are substances which were not previously included neither on national nor on international monitoring programs and that have been inserted into the environment through anthropogenic activities. A large portion of these contaminants are partially or not removed at all by conventional wastewater treatment plants (WWTPs) and may cause deleterious effects to men and the environment. With this, for an additional removal of these micropollutants from wastewater, it is necessary the adoption of advanced wastewater treatment techniques, and one of the most promising technologies is the adsorption on Powdered Activated Carbon (PAC). In this study, it was evaluated the removal of 15 emerging micropollutants by adsorption on PAC from the secondary effluent of a WWTP Bösnaü located in Stuttgart, Germany. Among the micropollutants evaluated there were pharmaceuticals, personal care products (PCPs), flame retardants and plasticizers organophosphates (RCPOs) and others compounds (MTBT e BT). It was studied the influence of the use of three different types of PAC (Norit, Silcarbon and Merck) with different times of contact (15, 30 and 40 minutes) and carbon's dosage (5, 10, 20 and 40 mg/L). Between the involved factors on the treatment process, the dosage of PAC was identified as the most relevant, and, more specifically, the Norit carbon presented the best results on removal, the ideal time of contact being established as 30 minutes. With this optimal configuration it was noted the removal of the total load of micropollutants in the order of 45% at a dosage of 5 mg/L, 70% at 10 mg/L and 92% at 20 mg/L. With the pharmaceuticals, it was reached levels of efficiency of removal superior or equal to 80% at a dosage of 10 mg/L of the product, while at the dosage of 20mg/L the efficiency of removal was superior to 90%. Among the PCPs, DEET was the only one that removed less than 75% at dosage of 10 mg/L of PAC, whereas at the dosage of 20 mg/L of PAC it was reached removal levels above 90%. The RCPOs showed removals ranging from 49% (TCEP) to 91% (TDCP) at the dosage of 10 mg/L, and from 86% (TCEP) TO 99% (TDCP) at the dosage of 20mg/L. Lastly, the MTBT and the BT obtained the performance of elimination superior or equal to 60% at the initial dosage of 5 mg/L of CAP. Therefore, the treatment with CAP has been shown to be effective in removing emerging micropollutants, object of this study. Furthermore, a punctual comparison was made evaluating the presence of organic micropollutants between secondary effluents from wastewater from ETE Bösnaü, Stuttgart-Germany, and from ETE Belem, Curitiba-Brazil: no meaningful differences were found in the presence of emergent micropollutants from the effluents, but, unexpectedly, at ETE Belem, classic pollutants like pesticides, herbicides and fungicides, with the concentration levels going as far as 1.6 µg/L of the herbicide Clomazon, were detected.

Key words: Adsorption on Activated Carbon. Emerging Micropollutants. Wastewater Treatment.

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FÁRMACOS CARBAMAZEPINA, DICLOFENACO, CAFEÍNA, LIDOCAÍNA E MIRTAZEPINA .....	25
QUADRO 2 - ECOTOXICIDADE DE FÁRMACOS PARA O MICROCRUSTÁCEO <i>Thamnocephalus platyurus</i> .....	35
QUADRO 3 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL (PCPs) HHCB, HHCB-Lactona, AHTN E DEET .....	36
QUADRO 4 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS RETARDADORES DE CHAMA E PLASTIFICANTES ORGNOFOSFORADOS (RCPOs) TCEP, TCPP, TDCP E TiBP .....	46
QUADRO 5 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MTBT E DO BT .....	51
QUADRO 6 - CLASSIFICAÇÃO DOS POROS PARA CARVÕES ATIVADOS.....	74
QUADRO 7 - PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA .....	77
QUADRO 8 - CUSTO PARA IMPLANTAÇÃO E OPERAÇÃO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ EM ETEs .....	90
QUADRO 9 - CARVÕES ATIVADOS EM PÓ UTILIZADOS NESTE ESTUDO E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES .....	96
QUADRO 10 - CONFIGURAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ATRAVÉS DE TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO.....	98
QUADRO 11 - MICROPOLUENTES EMERGENTES AVALIADOS E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS .....	101
QUADRO 12 - LISTA DOS PADRÕES EXTERNOS UTILIZADOS.....	103
QUADRO 13 - ÍONS SELECIONADOS PARA A ANÁLISE QUANTITATIVA DAS SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE E DOS PADRÕES EXTERNOS E SEUS RESPECTIVOS TEMPOS DE RETENÇÃO .....	109

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE CARBAMAZEPINA E DICLOFENACO EM EFLUENTES DE ETEs, EM VÁRIOS PAÍSES DO MUNDO .....	27
TABELA 2 -	VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE CARBAMAZEPINA E DICLOFENACO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE VÁRIOS PAÍSES DO MUNDO .....	28
TABELA 3 -	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE CAFEÍNA EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES.....	32
TABELA 4 -	VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE HHCB E AHTN EM EFLUENTES DE ETEs EM PAÍSES DA EUROPA E DA AMÉRICA DO NORTE .....	38
TABELA 5 -	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE HHCB-Lactona EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES ....	38
TABELA 6 -	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE DEET EM ETEs DE VÁRIOS PAÍSES .....	43
TABELA 7 -	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DOS RCPOs EM ETEs DE VÁRIOS PAÍSES .....	49
TABELA 8 -	CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DE MTBT E BT EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES .....	54
TABELA 9 -	EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICOS SECUNDÁRIOS E TERCIÁRIOS UTILIZADOS ATUALMENTE EM ETEs .....	63
TABELA 10 -	REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES SELECIONADOS NESTE ESTUDO ENCONTRADOS NA LITERATURA PELO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO .....	69
TABELA 11 -	USO DO CAP PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES DE ÁGUAS SUPERFICIAIS COM TEMPO DE CONTATO DE 4 HORAS .....	85

TABELA 12 - REMOÇÃO EM PORCENTAGEM DE ALGUNS FÁRMACOS E DE COMPOSTOS USADOS PARA CONTRASTE DE RAIOS-X ATRAVÉS DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DO TRATAMENTO AVANÇADO COM CAP E DO TRATAMENTO BIOLÓGICO. E A REMOÇÃO ALCANÇADA PELO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REFERÊNCIA .....	88
TABELA 13 - RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO EFLUENTE DAS ETEs BELÉM E BÜSNAU NAS DATAS DAS ANÁLISES DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	127
TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES EM ng/L DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES E OUTROS CONTAMINANTES AVALIADOS NAS ETEs BELÉM E BÜSNAU .....	129
TABELA 15 - RESULTADOS DOS FÁRMACOS E DOS PCPs EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP .....	157
TABELA 16 - RESULTADOS DOS RCPOs, MTBT, BT E DE OUTROS MICROPOLUENTES EMERGENTES QUE NÃO ERAM ALVO DESTE ESTUDO (BHA, BHT, TRIETIL CITRATO E (BENZOFENONA) EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP .....	158
TABELA 17 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DOS PCPs EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP .....	159
TABELA 18 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS RCPOs, MTBT, BT E DE OUTROS MICROPOLUENTES EMERGENTES QUE NÃO ERAM ALVO DESTE ESTUDO (BHA, BHT, TRIETIL CITRATO E (BENZOFENONA) EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP .....	160

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS FÁRMACOS CARBAMAZEPINA, DICLOFENACO, CAFEÍNA, LIDOCAÍNA E MIRTAZAPINA .....	26
FIGURA 2 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL (PCPs) HHCB, HHCB-Lactona, AHTN E DEET .....	37
FIGURA 3 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS RETARDADORES DE CHAMA E PLASTIFICANTES ORGANOFOSFORADOS (RCPOs) TCEP, TCPP, TDCP E TiBP .....	47
FIGURA 4 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DO MTBT E DO BT .....	51
FIGURA 5 – ESQUEMA DA ESTRUTURA DOS POROS DO CARVÃO ATIVADO .....	75
FIGURA 6 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COM CAP A JUSANTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONVENCIONAL .....	80
FIGURA 7 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COM CAP A JUSANTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONVENCIONAL COM REAPROVEITAMENTO DO CAP .....	81
FIGURA 8 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COM CAP COM DOSAGEM DIRETAMENTE NO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONVENCIONAL .....	82
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA RESUMIDO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO DA ETE BÜSNAU LOCALIZADA EM STUTTGART .....	94
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA RESUMIDO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO DA ETE BELÉM LOCALIZADA EM CURITIBA/BRASIL .....	95
FIGURA 11 – TRATAMENTO REALIZADO NO EFLUENTE DA ETE BÜSNAU COM CARVÃO ATIVADO COM AS DOSAGENS 5, 10, 20 e 40 mg/L .....	99
FIGURA 12 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO SOB PRESSÃO UTILIZADO PARA A RETIRADA DO CARVÃO ATIVADO DO EFLUENTE .....	100
FIGURA 13 – DETALHE DO EXPERIMENTO COM DOSAGEM DE 40 mg/L ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO .....	100
FIGURA 15 – DETALHE DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM DICLOROMETANO .....	104

FIGURA 16 – PRODUTO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM DICLOROMETANO.....	105
FIGURA 17 – SISTEMA DE DESTILAÇÃO UTILIZADO PARA EVAPORAR AS AMOSTRAS EXTRAÍDAS.....	105
FIGURA 18 – DETALHE DA AMOSTRA EXTRAÍDA APÓS A EVAPORAÇÃO USANDO O SISTEMA DE DESTILAÇÃO.....	106
FIGURA 19 – REMOÇÃO DOS VESTÍGIOS DE ÁGUA COM A ADIÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO.....	106
FIGURA 20 – AMOSTRA TRANSFERIDA PARA O FRASCO DE 5 mL APÓS A REMOÇÃO DOS VESTÍGIOS DE ÁGUA COM SULFATO DE SÓDIO.....	107
FIGURA 21 – DETALHA DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO FINAL DAS AMOSTRAS.....	107
FIGURA 22 – AMOSTRA ANTES E DEPOIS DA EVAPORAÇÃO FINAL COM A REDUÇÃO DO VOLUME PARA APROXIMADAMENTE 100 µL.....	108
FIGURA 23 – CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CADA GRUPO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ENCONTRADA NO EFLUENTE SECUNDÁRIO DA ETE BÜSNAU.....	110
FIGURA 24 – RESULTADOS DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS FILTRADA E NÃO FILTRADA DO EFLUENTE SECUNDÁRIO DA ETE BÜSNAU ANTES DO TRATAMENTO COM CAP.....	111
FIGURA 25 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES ATINGIDOS PELOS CARVÕES ATIVADOS NORIT, SILCARBON E MERCK NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS.....	113
FIGURA 26 – REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES NOS DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO UTILIZADOS PELOS DIFERENTES TIPOS DE CARVÃO NAS DOSAGENS DE CAP ADOTADAS.....	114
FIGURA 27 – REMOÇÃO MÉDIA DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ALCANÇADAS PELOS CARVÕES NORIT, SILCARBON E MERCK NOS TEMPOS DE CONTATO DE 15, 30	

E 45 MINUTOS DURANTE AS DOSAGENS DE 5, 10, 20 e 40 mg/L .....	116
FIGURA 28 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS .....	118
FIGURA 29 – REMOÇÃO DA CAFEÍNA ALCANÇADA PELO CARVÃO MERCK NO TEMPO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS .....	119
FIGURA 30 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS PCP <sub>s</sub> DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS .....	122
FIGURA 31 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS RCPO <sub>s</sub> DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS .....	123
FIGURA 32 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DO MTBT E DO BT DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS .....	125
FIGURA 33 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS.....	127

## LISTA DE SIGLAS

AHTN – Tonalide  
BT – Benzotiazol  
CAF – cafeína  
CAP – Carvão Ativado em Pó  
CBZ – carbamazepina  
CG – Cromatografia Gasosa  
CL – Cromatografia Líquida  
COD – Carbono Orgânico Dissolvido  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DCM – Diclorometano  
DDT – Diclorodifeniltricloroetano  
DEET – N’N-dietil-m-toluamida  
DFC – diclofenaco  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
EC<sub>50</sub> – Concentração com 50% de efeito máximo  
EDCs – Compostos perturbadores endócrinos  
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto  
Fe<sup>2+</sup> – Íon de Ferro bivalente  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio  
HE – Habitante equivalente  
HHCB – Galaxolide  
HHCB-Lactona – Galaxolidone  
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Pressão/Performance  
ISWA – Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Gestão de Resíduos Sólidos  
*k<sub>biol</sub>* – Constante da taxa de reação de degradação biológica em ETEs  
K<sub>D</sub> – Coeficiente de Partição Sólido-Água  
LC<sub>50</sub> – Concentração com 50% de efeito letal  
LD – Limite de Detecção  
LID – lidocaína

LOEC – Menor Concentração com Efeito Observado  
Log  $K_{OW}$  – Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol-Água  
LQ – Limite de Quantificação  
MBR – Bioreatores com Membrana  
MBT – 2-mercaptobenzotiazol  
MoTBT – 2-morfolinotiobenzotiazol  
MS – Detector de Espectro de Massa  
M.S. – Matéria Seca  
MTBT – 2-(Metiltio) benzotiazol  
MTZ – mirtazapina  
N.A. – Não Avaliado  
NF – Nanofiltração  
NOEC – Concentração sem Efeito Observado  
 $O_2$  – Oxigênio  
 $O_3$  – Ozônio  
 $OH^\bullet$  – Radical Hidroxila  
OR – Osmose Reversa  
p. g. – Peso de Gordura  
PBDE – Éster Bifenil Polibromado  
PCBs – Bifenilas Policloradas  
PCPs – Produtos para Cuidado Pessoal  
pka – Constante de dissociação de uma substância  
POAs – Processos Oxidativos Avançados  
PPCPs – Pharmaceuticals and Personal Care Products  
RALF – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado  
RCPOs – Retardadores de Chama e Plastificantes Organofosforados  
SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná  
SS – Sólidos Suspensos  
TCEP – tri (2-cloroetil) fosfato  
TCMTB – 2-tiocianometiltiobenzotiazol  
TCPP – tri (2-cloro-1-metiletil) fosfato  
TDCP – tri (dicloro-propil) fosfato  
TiBP – tri-iso-butil fosfato

TnBP – tri-n-butil fosfato

TPP – trifenil fosfato

TRL – Tempo de Retenção de Lodo

TU – Toxicidade dos Compostos

UV – Radiação Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Geral.....	20
1.1.2 Específicos.....	20
1.2 ESTRUTURAÇÃO.....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
2.1 MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	23
2.1.1 Fármacos.....	24
2.1.1.1 Diclofenaco e Carbamazepina.....	26
2.1.1.2 Cafeína.....	31
2.1.1.3 Lidocaína e Mirtazapina.....	33
2.1.2 Produtos para Cuidado Pessoal (PCPs).....	35
2.1.2.1 HHCB, HHCB-Lactona e AHTN.....	37
2.1.2.2 DEET.....	41
2.1.3 Retardadores de Chama e Plastificantes Organofosforados (RCPOs).....	45
2.1.4 Outros Compostos.....	50
2.2 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM ETES.....	56
2.2.1 Visão Geral do Tratamento de Esgotos.....	56
2.2.2 Remoção de Micropoluentes Orgânicos Emergentes em ETES Convencionais.....	58
2.2.2.1 Sorção no Lodo.....	59
2.2.2.2 <i>Stripping</i> .....	60
2.2.2.3 Transformação Biológica.....	61
2.2.2.4 Eficiência de Remoção dos Micropoluentes Emergentes em Sistemas Convencionais de Tratamento.....	63
2.2.3 Remoção de Micropoluentes Emergentes em Processos Avançados.....	67
2.2.3.1 Ozonização.....	67
2.2.3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	70
2.2.3.3 Filtração por Membranas.....	72
2.3 Processos de Adsorção com Carvão Ativado.....	73
2.3.1 Carvão Ativado.....	73
2.3.2 Aspectos Gerais Sobre o Fenômeno de Adsorção.....	76
2.3.3 Utilização do Carvão Ativado no Tratamento de Esgoto.....	77
2.3.4 Opções de Uso do CAP na Remoção de Micropoluentes Emergentes.....	79
2.3.4.1 Tratamento a Jusante do Tratamento Biológico Convencional.....	80
2.3.4.2 Tratamento a Jusante do Tratamento Biológico Convencional com Reaproveitamento do CAP.....	81
2.3.4.3 Dosagem Diretamente no Tratamento Biológico.....	82
2.3.4.4 Efeitos no Tratamento de Esgotos Causados pelo Uso do CAP.....	83
2.3.5 Remoção de Micropoluentes Emergentes com Uso do CAP.....	83
2.3.6 Custos do Tratamento com CAP para Remoção de Micropoluentes Emergentes.....	90
2.4 LEGISLAÇÃO E NORMAS AMBIENTAIS RELACIONADAS AOS MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	91
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>93</b>
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	93
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....	93

3.2.1 ETE BÜSNAU (Stuttgart – Alemanha).....	93
3.2.2 ETE Belém (Curitiba – PR).....	95
3.3 SELEÇÃO DOS TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ .....	95
3.4 DETERMINAÇÃO DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	96
3.4.1 Definição da Configuração dos Experimentos .....	97
3.4.2 Desenvolvimento dos Experimentos de Tratamento com Carvão Ativado .....	99
3.4.3 Micropoluentes Emergentes Avaliados.....	101
3.4.4 Quantificação dos Micropoluentes Emergentes.....	102
3.4.4.1 Adição de Padrões Externos Isótopos Marcados .....	103
3.4.4.2 Extração Líquido-Líquido.....	104
3.4.4.3 Preparo da Amostra.....	105
3.4.4.4 Análise dos Micropoluentes Emergentes por CG/MS.....	108
<b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>110</b>
4.1 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS COM CAP .....	110
4.1.1 Resultados do Efluente da ETE BÜSNAU e a Influência da Filtração sob Pressão .....	110
4.1.2 Comparação das Eficiências de Remoção dos Carvões Utilizados.....	113
4.1.3 Influência do Tempo de Contato.....	114
4.1.4 Avaliação da Influência da Dosagem de CAP .....	115
4.1.5 Remoção dos Micropoluentes Emergentes .....	117
4.1.5.1 Remoção dos Fármacos.....	118
4.1.5.2 Remoção dos PCPs .....	121
4.1.5.3 Remoção dos RCPOs .....	123
4.1.5.4 Remoção do MTBT e do BT .....	125
4.1.5.5 Remoção Global dos Micropoluentes Emergentes.....	126
4.2 CONCENTRAÇÕES DE MICROPOLUENTES EMERGENTES E OUTROS POLUENTES ENCONTRADAS NA ETE BELÉM E NA ETE BÜSNAU .....	127
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>132</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>137</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>157</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Micropoluentes orgânicos emergentes são substâncias que ainda não foram incluídas em programas nacionais ou internacionais de monitoramento, mas que são introduzidos ao meio ambiente continuamente. Estes compostos não são necessariamente novos, mas os seus destinos no meio ambiente e seus efeitos (eco) toxicológicos, até recentemente, não haviam sido estudados. Dentre os contaminantes emergentes estão os: fármacos, produtos de cuidado pessoal, retardadores de chama e plastificantes organofosforados, e outros (TERNES, 2006; REEMTSMA *et al.*, 2008).

A principal via de entrada destes micropoluentes no meio ambiente é através dos esgotos domésticos lançados como efluente final de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), ou ainda como esgoto *in natura*. A ocorrência dos mais variados micropoluentes emergentes no meio ambiente como rios, lagos, mares, águas subterrâneas e organismos aquáticos vem sendo relatada por diversos autores (HEBERER, 2002a e b; WEIGEL *et al.*, 2002 e 2004; ALDER *et al.*, 2006; BESTER, 2007a,b; REEMTSMA *et al.*, 2008), sendo inclusive reportadas ocorrências de micropoluentes emergentes em águas de abastecimento humano tratadas e distribuídas (STACKELBERG *et al.*, 2004 e 2007).

Existem preocupações de que os poluentes emergentes concebidos para ter efeitos biológicos especiais sejam perigosos ao meio ambiente (TERNES *et al.*, 2006). Para o diclofenaco já foram reportadas concentrações, em efluentes de ETEs localizadas em vários países da Europa e no Canadá, próximas ou até mesmo superiores (BLAC, 2003; CLARA *et al.*, 2005; STUMPF *et al.*, 1999; METCALFE *et al.*, 2004) à aquelas que causam efeitos histopatológicos e citológicos em trutas arco-íris (SCHWEIGER *et al.*, 2004; TRIEBSKORN *et al.*, 2004). Obviamente, o desenvolvimento adequado de pesquisas poderá determinar que alguns destes poluentes emergentes sejam incluídos nos programas de monitoramento e até mesmo tenham seus limites legais estabelecidos no futuro (REEMTSMA *et al.*, 2008).

Muitos destes micropoluentes emergentes não são removidos ou são apenas parcialmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de esgoto (KLOEPFER *et al.*, 2005; BESTER, 2007a; ANDRESEN *et al.*, 2007; ZHANG

*et al.*, 2008). Portanto, para propiciar uma remoção satisfatória destes contaminantes durante o tratamento de esgoto estão sendo estudados e adotados técnicas avançadas, como a ozonização, os processos oxidativos avançados (POAs), as técnicas de filtração por membranas e adsorção com carvão ativado (TERNES *et al.*, 2003; JOSS *et al.*, 2006b; SNYDER *et al.*, 2007) e sendo que dentre estas técnicas destacam-se aquelas que utilizam carvão ativado em pó (CAP) (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

O tratamento de esgoto com CAP pode ser realizado basicamente de três maneiras diferentes: através da dosagem do produto após o tratamento biológico secundário com e sem o reaproveitamento do CAP na etapa biológica ou a dosagem do CAP diretamente no tratamento biológico secundário da ETE. A principal vantagem do tratamento a jusante da etapa biológica é um melhor aproveitamento da capacidade adsortiva do carvão ativado, efeito que é maximizado com o reaproveitamento do CAP na etapa biológica. Porém, o tratamento a jusante da etapa biológica apresenta a desvantagem da necessidade de novas instalações para a execução do tratamento com CAP, como a implantação do reator de adsorção e do sistema de separação do CAP do efluente. O tratamento com CAP além de remoção satisfatória de grande parte dos micropoluentes emergentes traz outros benefícios à qualidade do efluente tratado, como uma remoção adicional do carbono orgânico dissolvido (COD) e de fósforo, além de um efeito sutil de desinfecção do esgoto tratado (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

A eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes durante o tratamento com CAP está relacionada diretamente com os seguintes fatores: concentração de matéria orgânica presente no esgoto, o tipo e a dosagem do carvão ativado, o tempo de contato, a estrutura molecular, as propriedades dos contaminantes de interesse e a configuração adotada para o tratamento de adsorção (WESTERHOFF *et al.*, 2005, SNYDER *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

O presente trabalho visa avaliar a eficiência de remoção de 15 diferentes tipos de micropoluentes emergentes encontrados no efluente secundário da ETE BÜSNAU localizada em Stuttgart na Alemanha através do tratamento com CAP. Dentre as substâncias estudadas estão os fármacos carbamazepina, diclofenaco, cafeína, lidocaína e mirtazapina, os produtos de cuidado pessoal (PCPs) HHCB,

HHCB-Lactona, AHTN e DEET, os retardadores de chama e plastificantes organofosforados (RCPOs) TCEP, TCPP, TDCP e TiBP e outros compostos MTBT e BT. Para isso foram utilizados três diferentes tipos de carvão ativado, diferentes tempos de contato e dosagens do produto, e verificada a influência destas variáveis na eficiência do tratamento. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e os micropoluentes foram quantificados através da técnica de Cromatografia Gasosa com detector de Espectro de Massa (CG/MS).

Por fim o estudo realiza uma comparação pontual da presença de micropoluentes orgânicos nos efluentes secundários das ETE BÜsnau localizada em Stuttgart e da ETE Belém localizada em Curitiba, Brasil. Foram avaliados além dos 15 micropoluentes emergentes estudados na remoção com CAP, outros micropoluentes emergentes como a benzofenona e o trietil citrato, além de poluentes clássicos como os herbicidas clomazon e metolachlor. Buscou-se identificar as principais similaridades e diferenças quanto à ocorrência destes contaminantes nos efluentes das duas ETEs.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

Avaliar a eficiência de remoção de micropoluentes emergentes presentes no efluente secundário de uma estação de tratamento de esgoto, pelo processo avançado de adsorção com carvão ativado em pó (CAP), e comparar a ocorrência de micropoluentes orgânicos nos efluentes da ETE BÜsnau, localizada em Stuttgart na Alemanha e da ETE Belém localizada em Curitiba no Brasil.

### 1.1.2 Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar influências no processo de remoção dos micropoluentes emergentes, durante o tratamento com CAP, pelos seguintes fatores: tipo de CAP utilizado, dosagem, tempo de contato adotado e propriedades físico-químicas das substâncias;

- Apresentar os resultados de remoção alcançados pela configuração de tratamento estabelecida, nas diferentes dosagens de CAP utilizadas, para os micropoluentes emergentes avaliados;
- Analisar a viabilidade técnica do uso do CAP para a remoção de micropoluentes emergentes em sistemas de tratamento de esgoto;
- Apresentar os critérios técnicos a serem considerados para a utilização do CAP no tratamento avançado de esgoto;
- Comparar os resultados obtidos nas análises dos efluentes secundários da ETE Büsnau, localizada em Stuttgart na Alemanha e da ETE Belém localizada em Curitiba no Brasil, buscando identificar as principais diferenças quantitativas quanto aos micropoluentes emergentes avaliados e de outros contaminantes;
- Sugerir recomendações para a continuidade do estudo.

## 1.2 ESTRUTURAÇÃO

A estruturação do trabalho é composta por 5 capítulos. O primeiro apresenta a introdução, com a justificativa e objetivos a serem alcançados durante o estudo. No segundo capítulo é descrita a revisão bibliográfica abordando os 15 micropoluentes emergentes avaliados neste trabalho, divididos em fármacos (diclofenaco, carbamazepina, cafeína, lidocaína e mirtazapina), produtos para cuidado pessoal – PCPs (HHCB, HHCB-Lactona, AHTN e DEET), retardadores de chama e plastificantes organofosforados – RCPOs (TCEP, TCPP, TDCP e TiBP) e outros compostos (MTBT e BT). Este capítulo aborda a origem, ocorrência, destino no meio ambiente, e os potenciais efeitos (eco) toxicológicos desses micropoluentes. Neste capítulo também estão apresentados os mecanismos convencionais e avançados de tratamento de micropoluentes emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) dando ênfase à técnica de remoção com carvão ativado em pó (CAP). Ainda na revisão bibliográfica são trazidos resultados encontrados na literatura de remoção dos compostos contemplados neste estudo pelas técnicas convencionais e avançadas de tratamento. Apresenta-se também uma abordagem com os custos de implantação e de operação do tratamento com CAP para a remoção adicional de micropoluentes emergentes em ETEs e um relato sobre a inexistência de legislação ambiental relacionada ao lançamento de efluentes contendo estes contaminantes emergentes. A caracterização dos Sistemas de

Tratamento de Esgoto alvo deste estudo, os tipos de carvão ativados estudados, o método utilizado para a determinação dos micropoluentes emergentes, a configuração dos experimentos com CAP realizados e o desenvolvimento dos ensaios realizados estão apresentados no capítulo três. No capítulo quatro é apresentado as concentrações dos micropoluentes avaliados no efluente secundário da ETE Büsnau que serviram como matriz deste estudo, os resultados encontrados pelos experimentos do tratamento com CAP onde é discutida a influência do uso de três diferentes tipos de carvão ativado, de quatro diferentes dosagens de CAP e de três diferentes tempos de contato. Ainda neste capítulo é avaliada a eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes pelo processo de adsorção em CAP sendo divididos os micropoluentes nos seguintes grupos para facilitar a abordagem fármacos, produtos de cuidado pessoal (PCPs), retardadores de chama e plastificantes organofosforados (RCPOs) e outros compostos, assim como a eficiência de remoção global dos micropoluentes avaliados. Também foram apresentados e discutidos os resultados encontrados, para vários micropoluentes orgânicos emergentes ou clássicos, identificados nas amostras realizadas nos efluentes secundários da ETE Büsnau/Alemanha e da ETE Belém/Curitiba. Finalmente no capítulo cinco são apresentadas as conclusões do trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MICROPOLUENTES EMERGENTES

O foco das pesquisas na analítica ambiental foi recentemente estendido além dos poluentes ambientais clássicos, como os PCBs, DDT, dioxinas e pesticidas, para os chamados “contaminantes emergentes”, como os fármacos e produtos para cuidado pessoal (pharmaceuticals and personal care products – PPCPs), retardadores de chama e plastificantes fosforados e outros. De maneira resumida, este termo define qualquer produto químico que não foi previamente incluído em programas nacionais ou internacionais de monitoramento, mas que vem continuamente sendo introduzidos ao meio ambiente através de atividades antropogênicas. Estes contaminantes não são necessariamente produtos novos, mas seus destinos no meio ambiente e seus efeitos (eco)toxicológicos, até recentemente, não eram avaliados (TERNES *et al.*, 2006; REEMTSMA *et al.*, 2008).

Os avanços tecnológicos e o desenvolvimento de novas técnicas analíticas nos últimos 15 anos permitiram a análise de poluentes orgânicos polares, como os fármacos, em baixas concentrações e em todos os tipos de água (esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e água potável) e em matrizes sólidas (lodo de esgoto, estrumes, solos e sedimentos). Adicionalmente, resultados a respeito de graves efeitos de feminilização ou masculinização de organismos aquáticos ocasionados por baixas concentrações na ordem de ng/L de compostos perturbadores endócrinos (como exemplo hormônios), tem contribuído para atrair a atenção do público e da comunidade científica. Eventualmente, existem preocupações de que outros poluentes emergentes concebidos para ter efeitos biológicos especiais também sejam perigosos ao meio ambiente. Obviamente, o desenvolvimento adequado destas pesquisas poderá determinar que alguns destes poluentes emergentes sejam incluídos nos programas de monitoramento e até mesmo tenham seus limites legais estabelecidos no futuro (TERNES *et al.*, 2006; REEMTSMA *et al.*, 2008).

### 2.1.1 Fármacos

Os fármacos são compostos ambientalmente relevantes porque são produtos biologicamente ativos e são muitas vezes móveis e de difícil biodegradação. Eles podem ser utilizados para a prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em humanos e animais, e são classificados de acordo com seu propósito, por exemplo, como: antibióticos, analgésicos, antidepressivos, antiinflamatórios, antiepilépticos e antidepressivos. Os fármacos são consumidos em grandes quantidades, porém não existem dados disponíveis do total de consumo mundial. Existe uma estimativa que o consumo anual per capita de produtos farmacêuticos é de 15 g e em países industrializados este valor deve estar entre 50 e 150 g. (ALDER *et al.*, 2006; KÜMMERER, 2008). O Brasil é um dos países pertencentes ao grupo de maiores consumidores de medicamentos no mundo juntos com EUA, França e Alemanha.

Muitos fármacos não são completamente degradados após sua aplicação. Como resultado os metabólitos e formas inalteradas destes compostos são excretados e conseqüentemente entram no meio ambiente. Os resíduos farmacêuticos são transportados para o ciclo da água através de distintas rotas. As ETEs agem como um portal de entrada dos fármacos usados por humanos nos corpos d'água, enquanto que a maioria dos resíduos de fármacos de uso veterinário são descarregados diretamente no ecossistema pelos animais (ZHANG *et al.*, 2008).

Os fármacos entram no esgoto através da urina e das fezes e da disposição inadequada de produtos não utilizados ou vencidos na pia ou no vaso sanitário. Eles são descarregados na rede coletora através das residências e hospitais alcançando os sistemas de tratamento de esgotos. Os fármacos não removidos durante o tratamento alcançam as águas superficiais ou subterrâneas. Para compostos onde a sorção junto ao lodo de esgoto é um relevante mecanismo de remoção, a aplicação do lodo de esgoto como fertilizante de solos representa uma entrada adicional ao meio ambiente. A acumulação destes fármacos fornece um reservatório que pode potencialmente contaminar a água subterrânea. A irrigação com esgoto tratado também pode levar a uma poluição da água subterrânea com fármacos polares, a

não ser que a sorção ou a degradação ocorra durante a passagem pelo solo (ALDER *et al.*, 2006).

Nos últimos anos uma multiplicidade de produtos farmacêuticos têm sido encontrados em efluentes, no meio ambiente aquático, e em alguns casos até na água tratada (STACKELBERG *et al.*, 2004; ALDER *et al.*, 2006). Em geral as concentrações dos fármacos variam de 100 a 10.000 ng/L em efluentes de ETEs e de 10 a 100 ng/L em águas superficiais. Em águas subterrâneas as concentrações encontradas podem chegar na ordem de µg/L (ALDER *et al.*, 2006).

O quadro 1 apresenta as principais propriedades dos seguintes compostos farmacêuticos: a carbamazepina, o diclofenaco, a cafeína, a lidocaína e a mirtazapina, enquanto que suas fórmulas estruturais estão apresentadas na figura 1.

Substância	Sigla	Nº CAS	Fórmula Molecular	P.M. (g/mol)	Log K <sub>OW</sub> <sup>(1)</sup>	Solubilidade em água a 25 °C (mg/L)	pKa <sup>(2)</sup>
Carbamazepina	CBZ	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,28	2,45	112	-
Diclofenaco	DFC	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,16	4,51	2,37	4,15
Cafeína	CAF	58-08-2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	-0,07	21.600	10,4
Lidocaína	LID	137-58-6	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	234,4	2,44	4.100	8,01
Mirtazapina	MTZ	85650-52-8	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	265,35	3,1	9.800	7,5

QUADRO 1 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FÁRMACOS CARBAMAZEPINA, DICLOFENACO, CAFEÍNA, LIDOCAÍNA E MIRTAZAPINA

(1) Log K<sub>OW</sub> : Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol-Água

(2) pKa: Constante de dissociação de uma substância

FONTE: SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 2011; DAGENAIS *et al.*, 2009

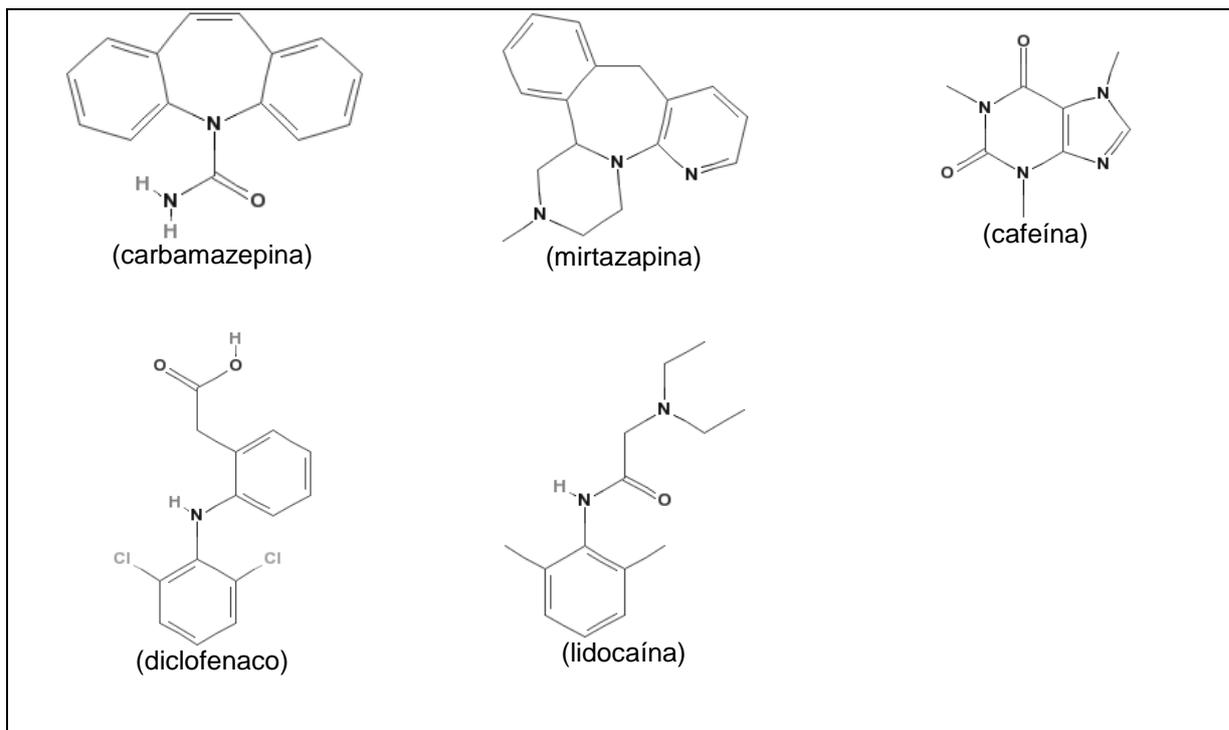


FIGURA 1 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS FÁRMACOS CARBAMAZEPINA, DICLOFENACO, CAFEÍNA, LIDOCAÍNA E MIRTAZAPINA

FONTE: PUBCHEM, 2011

#### 2.1.1.1 Diclofenaco e Carbamazepina

A carbamazepina é um medicamento antiepiléptico usado para controlar convulsões, e para uma ampla variedade de transtornos mentais. O diclofenaco é uma importante droga antiinflamatória, também usada para aliviar a dor, trabalhando como analgésico em casos de artrite e lesões agudas (ZHANG *et al.*, 2008).

Como dito anteriormente, após a administração alguns fármacos não são completamente metabolizados. Cerca de 72% da carbamazepina, administrada por via oral, é absorvida, enquanto que 28% mantém-se inalterada e posteriormente descarregada através das fezes (RXLIST, 2011). A parcela absorvida é fortemente metabolizada pelo fígado e apenas 1% da dose deixa o corpo em forma inalterada e é excretada juntamente com os metabólitos pela urina. Como saldo 29% da carbamazepina é excretada como forma inalterada e o restante são metabólitos (ZHANG *et al.*, 2008). O diclofenaco administrado oralmente possui uma excreção de 67% da dosagem através da urina, sendo 6% de diclofenaco inalterado e o

restante de metabólitos. A outra parcela excretada através das fezes ainda não possui sua composição quantificada (ZHANG *et al.*, 2008). As quantidades de medicamentos consumidas em uma região ou a nível mundial podem ajudar na estimativa das suas ocorrências. Em 2001 foi levantado que os consumos sob prescrição de diclofenaco e carbamazepina na Alemanha são de 49.000 e 78.000 kg/ano, respectivamente. O consumo anual per capita é de 0,6 g para o diclofenaco e 0,95 g para a carbamazepina (ALDER *et al.*, 2006).

A carbamazepina e o diclofenaco têm sido amplamente detectados em efluentes, águas superficiais e subterrâneas de vários países (ALDER *et al.*, 2006). As concentrações encontradas de carbamazepina e diclofenaco nos efluentes das ETEs em vários países do mundo estão representadas na tabela 1.

TABELA 1 – VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE CARBAMAZEPINA E DICLOFENACO EM EFLUENTES DE ETEs, EM VÁRIOS PAÍSES DO MUNDO

Países	Carbamazepina		Diclofenaco	
	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)
Alemanha <sup>(a)</sup>	920	22.000	1.500	10.000
Áustria <sup>(b)</sup>	1.008	1.595	1.366	1.680
Brasil <sup>(c)</sup>	N.A.	N.A.	400	1.050
Canadá <sup>(d)</sup>	107	2.300	359	28.400
China <sup>(e)</sup>	N.A.	108	N.A.	204
Coréia <sup>(f)</sup>	178	218	23	35
Coréia do Sul <sup>(g)</sup>	226	729	40	127
Espanha <sup>(h)</sup>	475	3.780	N.A.	N.A.
EUA <sup>(i)</sup>	100	270	60	80
França, Grécia, Itália e Suécia <sup>(j)</sup>	870	1.200	680	5.450
Japão <sup>(k)</sup>	N.A.	N.A.	145	N.A.
Reino Unido <sup>(l)</sup>	N.A.	N.A.	599	2.349
Suíça <sup>(m)</sup>	500	N.A.	1.250	N.A.
Taiwan <sup>(n)</sup>	N.A.	214	N.A.	101

<sup>(a)</sup> BLAC (2003); <sup>(b)</sup> CLARA *et al.* (2005). <sup>(c)</sup> STUMPF *et al.* (1999); <sup>(d)</sup> METCALFE *et al.* (2004); <sup>(e)</sup> SUI *et al.* (2010); <sup>(f)</sup> SIM *et al.* (2010); <sup>(g)</sup> KIM *et al.* (2007); <sup>(h)</sup> SANTOS *et al.* (2009); <sup>(i)</sup> GLASSMEYER *et al.* (2005); ALDER *et al.* (2006); BARTELT-HUNT *et al.* (2009); <sup>(j)</sup> ANDREOZZI *et al.* (2003); <sup>(k)</sup> KIMURA *et al.* (2007); <sup>(l)</sup> ASHTON *et al.* (2004); <sup>(m)</sup> HOLLENDER *et al.* (2009); <sup>(n)</sup> LIN *et al.* (2009).

N.A. – Não Avaliado.

As concentrações de carbamazepina apresentam uma grande variação entre os países. Os valores médios variaram de 100 ng/L no EUA a 1.008 ng/L na Alemanha, enquanto que o valor máximo encontrado foi de 22.000 ng/L na Alemanha. Já concentrações médias do diclofenaco (Tabela 1) em efluentes também variaram bastante com valores de 60 a 1.500 ng/L, nos EUA e na Alemanha respectivamente. O valor máximo de diclofenaco encontrado foi no Canadá 28.400 ng/L. No Brasil Stumpf *et al.* (1999) encontrou valores médio de 400 ng/L e máximo 1.050 ng/L em ETEs localizadas no Estado do Rio de Janeiro. A tabela 2 apresenta os resultados de carbamazepina e diclofenaco encontrados em águas superficiais de vários países do mundo.

TABELA 2 – VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE CARBAMAZEPINA E DICLOFENACO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE VÁRIOS PAÍSES DO MUNDO

Países	carbamazepina		diclofenaco	
	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)
Alemanha <sup>(a)</sup>	70	1.810	30	470
Brasil <sup>(b)</sup>	N.A.	N.A.	20	450
Canadá <sup>(c)</sup>	20	650	26	194
Coréia <sup>(d)</sup>	37	67	<LQ	<LQ
Coréia do Sul <sup>(e)</sup>	25	61	3	7
EUA <sup>(f)</sup>	81,8	600	1,5	1,9
Reino Unido <sup>(g)</sup>	N.A.	N.A.	<LQ	568
Romênia <sup>(h)</sup>	46	72	N.A.	N.A.

<sup>(a)</sup> BLAC (2003); <sup>(b)</sup> STUMPF *et al.* (1999); <sup>(c)</sup> METCALFE *et al.* (2003); <sup>(d)</sup> SIM *et al.* (2010); <sup>(e)</sup> KIM *et al.* (2007); <sup>(f)</sup> VANDERFORD *et al.* (2003); GLASSMEYER *et al.* (2005); STACKELBERG *et al.* (2007) GUO e KRASNER (2009); <sup>(g)</sup> ASHTON *et al.* (2004); <sup>(h)</sup> MALDOVAN *et al.* (2009).  
N.A. – Não Avaliado.

Os resultados apresentados para a carbamazepina na tabela 2 apresentaram uma variação menor nos valores médios encontrados, sendo que o menor valor foi de 20 ng/L no Canadá e o maior de 88,1 ng/L nos EUA, o valor máximo encontrado foi de 1.810 ng/L na Alemanha. Já para o diclofenaco os valores médios variaram de <LQ (Limite de Quantificação) no Reino Unido até 30 ng/L na Alemanha, sendo que o valor máximo detectado foi no Reino Unido com a concentração de 568 ng/L de diclofenaco. Em rios do Estado do Rio de Janeiro foram encontradas concentrações médias de 20 ng/L e 450 ng/L como valor

máximo. Dentre os rios avaliados estava o rio Paraíba do Sul que é um dos mananciais de abastecimento mais importantes da cidade do Rio de Janeiro, e foram encontradas concentrações médias de 35 ng/L e máxima de 60 ng/L de diclofenaco neste rio. Nessa pesquisa foram avaliadas também doze amostras de água potável, oriundas do rio Paraíba do Sul e o diclofenaco não pôde ser detectado nenhuma vez acima do limite de detecção. O diclofenaco também foi identificado em águas marinhas, em 11 pontos diferentes da Baía da Guanabara, porém a quantificação foi realizada somando os valores encontrados com outros dois contaminantes identificados nos mesmos pontos (Naproxen e Ácido Clofibrato) e com isso das 11 amostras a soma das concentrações variou de 10 a 50 ng/L em 8 pontos e de 51 a 100 ng/L em 3 pontos (STUMPF *et al.*, 1999). Heberer e Feldmann (2005) determinaram a quantidade total de carbamazepina e de diclofenaco que são descarregadas nas águas superficiais de Berlim. Sendo que a carbamazepina é lançada num total de 2 kg/semana (105 kg/ano) e o diclofenaco num total de 4,4 kg/semana (226 kg/ano).

Sacher *et al.* (2001) analisaram 105 amostras de águas subterrâneas no estado de Baden-Württemberg na Alemanha e detectaram carbamazepina, diclofenaco e outros seis fármacos em pelo menos 3 amostras. A carbamazepina foi detectada em 13 amostras com uma concentração máxima de 900 ng/L, enquanto que o diclofenaco foi detectado em 4 amostras e apresentou 590 ng/L como valor máximo. Ternes (2001) chegou a encontrar em águas subterrâneas a carbamazepina em concentrações de até 1,1 µg/L. A carbamazepina também vem sendo considerada como um bom indicador para avaliar se águas superficiais são impactadas por contaminação de efluentes de ETEs ou se contaminações associadas com estes efluentes podem ser transportadas para as águas subterrâneas durante recargas de aquíferos. O diclofenaco pode ser determinado em concentrações de até 1,5 µg/L em amostras de águas subterrânea em Berlim (ALDER *et al.*, 2006). Em amostras de lodos biológicos de ETEs da Alemanha o diclofenaco também foi encontrado com concentrações variando entre 0,2 a 0,45 mg/Kg de massa seca, enquanto que o lodo digerido apresentou o valor de 0,22 mg/kg de massa seca (TERNES *et al.*, 2005).

Alguns dos metabólitos da carbamazepina foram identificados nos efluentes de uma ETE do Canadá chegando a serem encontrados com concentrações de até

1.325 ng/L, enquanto que o valor encontrado de carbamazepina foi de 426 ng/L (MIAO e METCALFE, 2003). Metabólitos do diclofenaco foram analisados em efluentes de 6 ETEs da Alemanha com concentrações médias de até 0,71 µg/L, sendo que o valor máximo encontrado foi de 1,7 µg/L (STÜLTEN *et al.*, 2008).

Com relação aos efeitos ecotoxicológicos da carbamazepina, esta pode ser classificada como potencialmente prejudicial aos organismos aquáticos, porque a maioria dos resultados para toxicidade aguda estão abaixo dos 100 mg/L (FENT, 2008). A toxicidade aguda para *Daphnia magna* encontrada foi de 17,2 mg/L *Daphnia* e de 34,4 mg/L em mosquitos, mas a inibição do crescimento foi encontrada a 12,7 mg/L em *Daphnia* e 9,2 mg/L em mosquitos (THAKER, 2005). A toxicidade crônica da carbamazepina foi reportada em *Ceriodaphnia dubia* com NOEC(7d) de 25 µg/L, em rotíferos *Brachionus calyciflorus* com NOEC(2d) de 377 µg/L e nos estágios iniciais do peixe zebra com NOEC(10d) de 25 mg/L (FERRARI *et al.*, 2003). A carbamazepina é considerada carcinogênica em ratos, mas não é mutagênica em células de mamíferos. Efeitos subletais ocorreram em *D. magna* a 92 µg/L e a concentração letal no peixe zebra foi de 43 µg/L (THACKER, 2005). A toxicidade pode multiplicar em misturas, conforme demonstrado por Cleuvers (2003) a toxicidade da carbamazepina e do ácido clofibrato em *Daphnia* sofreram o efeito da adição quando ambos os fármacos foram misturados no meio da prova.

Para o diclofenaco, a toxicidade aguda encontrada para a bactéria *Vibrio fischeri* EC<sub>50</sub>(30 min.) foi de 11,45 mg/L, enquanto que para a alga *Synechococcus leopolensis* e para *D. magna*, os valores de EC<sub>50</sub> (96 h) foram de 14,5 mg/L e 22,43 mg/L, respectivamente. A toxicidade crônica foi reportada na *Ceriodaphnia dubia* com valor de NOEC (7d) igual a 1 mg/L e nos estágios iniciais do peixe zebra NOEC (10d) de 4 mg/L (FERRARI *et al.*, 2003 e 2004). Efeitos histopatológicos foram observados em trutas arco-íris, com a LOEC de 5 µg/L ocorreram lesões renais e alterações nas brânquias (SCHWEIGER *et al.*, 2004). A LOEC do diclofenaco para alterações citológicas no fígado, rim e brânquias em trutas arco-íris é de apenas 1 µg/L (TRIEBSKORN *et al.*, 2004). Schwaiger *et al.* (2004) reportou que o diclofenaco acumula na bile ou no fígado de trutas arco-íris em fatores de concentração superiores a 1:2700.

O diclofenaco é usualmente encontrado nos efluentes das ETEs da Alemanha, por exemplo, em concentrações médias de 1,5 µg/L, chegando a ser identificado com valores de até 10 µg/L na Alemanha e de 28,4 µg/L no Canadá (Tabela 1), além disso, este fármaco causa efeitos histopatológicos e citológicos em trutas arco-íris nas concentrações de 5 µg/L e 1 µg/L, respectivamente (SCHWEIGER *et al.*, 2004; TRIEBSKORN *et al.*, 2004). Com isso pode-se estabelecer que para o diclofenaco a margem de segurança ambiental é bastante estreita, principalmente quando considerados o potencial efeito combinado de misturas de diclofenaco com outros micropoluentes emergentes (FENT, 2008), esta condição da presença de diclofenaco juntos com vários outros micropoluentes vem sendo rotineiramente reportadas em efluentes de diversas ETEs e águas superficiais de vários países (STUMPF *et al.*, 1999; BLAC, 2003; METCALFE *et al.*, (2003a); VANDERFORD *et al.*, 2003; ANDREOZZI *et al.*, 2003; CLARA *et al.*, 2005; GLASSMEYER *et al.*, 2005; ALDER *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2007; KIMURA *et al.*, 2007; BARTELT-HUNT *et al.*, 2009; HOLLENDER *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2009; SUI *et al.*, 2010; SIM *et al.*, 2010).

#### 2.1.1.2 Cafeína

A cafeína é um alcalóide que ocorre em mais de 60 espécies de plantas, por exemplo, em sementes de café, no cacau e em folhas usadas para fazer chá. Esta droga é utilizada como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, sendo também utilizada para aumentar o efeito dos analgésicos no combate a gripes, tosses e dores de cabeça e como diurético (BUERGE *et al.*, 2003a). Além disso, a cafeína é um componente de uma variedade de bebidas como café, chás e refrigerantes e de muitos produtos alimentícios como chocolate, doces e sobremesas lácteas. Sendo que a cafeína ingerida é amplamente metabolizada pelo corpo humano e apenas 1% da cafeína é excretada não-metabolizada pela urina (RXLIST, 2011).

Devido ao seu consumo junto com bebidas e alimentos a cafeína é provavelmente a droga mais consumida no mundo. Bebidas como o café, chá e coca cola possuem uma concentração aproximada de 100, 10 e 40 mg de cafeína por dose, respectivamente. O consumo mundial médio é de cerca de 70 mg/dia de cafeína por pessoa, mas varia em diferentes países, por exemplo, os valores

estimados de consumo são no Reino Unido 440 mg/(pessoa.dia), EUA 210 mg/(pessoa.dia) e na Suíça 300 mg/(pessoa.dia) (BUERGE *et al.*, 2003).

Existe outra origem significativa da cafeína, além da parcela excretada pela urina e do descarte de medicamentos não utilizados, que é o descarte de grandes quantidades de chá e café no esgoto domiciliar (SEILER *et al.*, 1999), sendo esta provavelmente a principal origem da cafeína no esgoto. Assim uma contribuição significativa de cafeína entra nas ETEs, sendo reportados valores de cafeína no afluente de ETEs de até 39,9 µg/L nos EUA (THOMAS e FOSTER, 2005), 73 µg/L na Suíça (BUERGE *et al.*, 2003) e 17,5 µg/L em Taiwan (LIN *et al.*, 2009). Devido às altas concentrações encontradas nos esgotos brutos, além da presença em efluentes de ETEs, a cafeína tem sido encontrada ao redor do mundo em águas superficiais e subterrâneas, na água do mar e até em amostras de água potável (SEILER *et al.*, 1999; WEIGEL *et al.*, 2002 e 2004; BUERGE *et al.*, 2003; STACKELBERG *et al.*, 2004). As concentrações médias encontradas em efluentes de ETEs de vários países estão representadas na tabela 3.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE CAFEÍNA EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES

Autores	Local do estudo	cafeína	
		Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)
TERNES <i>et al.</i> (2001); HEBERER (2002b); TERNES <i>et al.</i> (2003)	Alemanha	157	3.000
MIAO <i>et al.</i> (2005)	Canadá	68	N.A.
SUI <i>et al.</i> (2010)	China	N.A.	15
SIM <i>et al.</i> (2010)	Coréia	<LQ	24
KIM <i>et al.</i> (2007)	Coréia do Sul	228	776
SANTOS <i>et al.</i> (2009)	Espanha	2.015	5.650
THOMAS e FOSTER (2005); GLASSMEYER <i>et al.</i> (2005); BATT <i>et al.</i> (2006); GUO e KRASNER <i>et al.</i> (2009); BARTELT-HUNT <i>et al.</i> (2009)	EUA	210	9.900
BUERGE <i>et al.</i> (2003)	SUIÇA	N.A.	9.480

N.A. – Não Avaliado.

Os valores de cafeína reportados estão na faixa de <LQ a 2 µg/L na Coréia do Sul (SIM *et al.*, 2010) e na Espanha (SANTOS *et al.*, 2009), respectivamente. Sendo que a cafeína chegou a ser encontrada com valores de até 9,9 µg/L em efluentes dos EUA (BATT *et al.*, 2006).

Em águas superficiais a cafeína chegou a ser encontrada com concentrações máximas de 6.000 e 164 ng/L em rios e lagos dos EUA e da Europa, respectivamente (KOLPIN *et al.*, 2002; BUERGE *et al.*, 2003a). Enquanto que em rios da Região Metropolitana de Curitiba como os rios Iguaçu e Barigui em trechos conturbados a cafeína chegou a ser encontrada com concentrações de 0,1 e 0,7 mg/L, respectivamente (FROEHNER *et al.*, 2010 e 2011). Na água do mar a cafeína foi identificada com concentrações variando de <2 a 87 ng/L no mar do Norte e no Mediterrâneo (WEIGEL *et al.*, 2002 e 2004; BUERGE *et al.*, 2003a). Seiler *et al.* (1999) encontrou concentrações de até 230 ng/L de cafeína em águas subterrâneas, enquanto que Stackelberg *et al.* (2004) encontrou concentrações de até 119 ng/L em águas tratadas ambas as determinações nos EUA. Devido à ampla presença de cafeína no meio ambiente ela vem sendo utilizada como um indicador da presença de efluentes domésticos em águas superficiais e subterrâneas (SEILER *et al.*, 1999; BUERGE *et al.*, 2003a, FROEHNER *et al.*, 2010 e 2011).

#### 2.1.1.3 Lidocaína e Mirtazapina

A lidocaína é um medicamento anestésico e pode ser utilizada em aplicações percutâneas e intravenosas e em usos tópicos dermais. A lidocaína absorvida pelo corpo é rapidamente metabolizada pelo fígado e os metabólitos e a droga inalterada, cerca de 10%, são excretados através da urina. A mirtazapina é uma droga antidepressiva usada para o tratamento de transtornos depressivos maiores e é intensivamente metabolizada após a administração oral, sendo eliminada principalmente pela urina 75% e também pelas fezes com 15% (RXLIST, 2011). As vendas de lidocaína na Alemanha no ano de 1.999 foram de aproximadamente 6.915 kg (BLAC, 2003). Não foram encontrados dados relacionados ao consumo de mirtazapina.

Existem poucos estudos na literatura relatando a ocorrência da lidocaína no meio ambiente e em efluentes de ETEs, enquanto que com relação à mirtazapina não foram encontrados relatos da sua ocorrência. A primeira identificação da lidocaína foi realizada por Pedersen *et al.* (2005), onde a lidocaína foi identificada nas águas de escoamento em campos irrigados com efluente tratado nos EUA. A identificação da lidocaína também foi reportada por Schwarzbauer e Ricking (2010)

nos rios Ruhr e Havel/Spree na Alemanha em amostras realizadas em 2007 e 2009, porém nestes dois estudos a lidocaína não foi quantificada. Existem outros estudos quantificando a lidocaína em efluentes da Suíça (HOLLENDER *et al.*, 2009), da Alemanha (STRUNKHEIDE, 2008; PETROVA, 2010) e do Japão (ABE e ISHII, 2010). Além disso, a lidocaína foi medida em águas superficiais e subterrâneas do Japão (ABE e ISHII, 2010).

Em efluentes de ETEs os menores valores reportados de lidocaína foram na Suíça com concentrações de 19 e 38 ng/L. Na Alemanha os valores médios reportados por Petrova (2010) foram de 100 ng/L em amostras coletadas na ETE Büssau em Stuttgart, sistema que é objeto deste estudo, enquanto que a concentração média de 188 ng/L e máxima de 480 ng/L foi relatada por Strunkheide (2008) em uma ETE localizada na cidade de Bonn.

Os maiores valores reportados de lidocaína em efluentes foram no Japão, na cidade de Tóquio, em quatro sistemas de tratamento localizados na bacia do rio Tama. Os valores médios variaram de 1 até 1,3 µg/L de lidocaína. No rio Tama, num ponto localizado antes do lançamento dos efluentes das ETEs, o valor médio encontrado da droga foi de <4 ng/L, enquanto que nos demais 4 pontos localizados a jusante dos lançamentos das ETEs os valores médios variaram de 530 a 590 ng/L. Isso indica que a principal origem da lidocaína no meio ambiente aquático é do lançamento de efluentes de ETEs. Nas águas subterrâneas foram avaliados 7 poços localizados na margem do rio Tama e foram encontrados concentrações médias no intervalo de <4 a 61 ng/L de lidocaína (ABE e ISHII, 2010).

Nalecz-Jawacki e Persoone (2006) avaliaram a toxicidade aguda para o microcrustáceo *Thamnocephalus platyurus*, dos compostos diclofenaco, carbamazepina, cafeína, lidocaína e de outros fármacos. Neste estudo foram comparados os efeitos subletais com uma hora de exposição e de mortalidade com exposição de 24 horas. No quadro 2 estão apresentados os valores encontrados nos ensaios pelos autores.

Ecotoxicidade	diclofenaco	carbamazepina	lidocaína	cafeína
LC <sub>50</sub> (24h) em mg/L	41	140	81,7	23% de mortalidade em 200 mg/L
TU	2,44	0,71	1,22	0,23
EC <sub>50</sub> (1h) em mg/L	46	43	36	119
TU	2,17	2,33	2,78	0,84

QUADRO 2 – ECOTOXICIDADE DE FÁRMACOS PARA O MICROCRUSTÁCEO *Thamnocephalus platyurus*

LC<sub>50</sub> – Concentração com 50% de efeito letal  
 EC<sub>50</sub> – Concentração com 50% de efeito máximo  
 TU – Toxicidade dos Compostos

FONTE: ADAPTADO de NALECZ-JAWACKI e PERSOONE (2006)

A lidocaína apresentou valores de EC<sub>50</sub> igual a 36 mg/L e LC<sub>50</sub> igual a 81,7 mg/L. A cafeína na maior concentração do ensaio de 200 mg/L teve apenas a mortalidade de 23%, enquanto que para efeitos subletais a EC<sub>50</sub> foi igual a 119 mg/L. Os autores criaram uma classificação para avaliar o grau de toxicidade dos compostos (TU), para o microcrustáceo, sendo divididos em: não tóxico (TU ≤ 0,2), com baixa toxicidade (0,2 < TU ≤ 1,0), tóxicos (1,0 < TU ≤ 10) e muito tóxico (TU > 10). Baseado na classificação dos autores o diclofenaco, a carbamazepina e a lidocaína são classificados como compostos tóxicos, enquanto que a cafeína foi classificada em baixa toxicidade para o microcrustáceo *Thamnocephalus platyurus*.

Já com relação à mirtazapina não foram encontrados relatos da avaliação da sua ecotoxicidade à biota aquática.

### 2.1.2 Produtos para Cuidado Pessoal (PCPs)

O termo produtos para cuidado pessoal (PCPs) é usado para classificar os produtos químicos que são utilizados como ingredientes em cosméticos, xampus, perfumes, detergentes, amaciantes de roupas, produtos de limpeza, produtos para cuidado da pele, protetores solares, repelentes de insetos, desinfetantes e muitos outros produtos. Muitos cosméticos, por exemplo, consistem basicamente de lipídios e óleos, por isso uma elevada lipofilicidade é comum em muitos PCPs (TERNES *et al.*, 2006). Ao contrário dos fármacos, os PCPs não necessitam passar pelo corpo humano e com isso eles entram nos efluentes principalmente durante as operações de limpeza e através de banhos e da higienização pessoal (TERNES *et al.*, 2006).

Muitos PCPs vêm sendo identificados em efluentes, em águas superficiais e subterrâneas e até em água potável (STACKELBERG *et al.*, 2004; BARNES *et al.*, 2005; ALDER *et al.*, 2006; COSTANZO *et al.*, 2007; BESTER, 2007a). Segundo ALDER *et al.* (2006) a origem no meio ambiente destes micropoluentes pode ocorrer através das indústrias, da disposição de resíduos sólidos e principalmente através do esgoto doméstico, sendo considerado as outras duas origens como desprezíveis por Kupper *et al.* (2004). Uma vez que muitos destes compostos são persistentes e lipofílicos, eles tendem a acumular em lodos de esgotos, e assim, o lodo usado como fertilizante pode representar também um grande caminho de entrada no meio ambiente destes compostos (KUPPER *et al.*, 2004; ALDER *et al.*, 2006).

Os PCPs e seus metabólitos selecionados neste estudo foram as fragrâncias policíclicas almiscaradas a Tonalide ou 7-Acetil-1,1,3,4,4,6-hexametiletralin (AHTN), a galaxolide ou 1,3,4,6,7,8-Hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-(g)-2-benzopirano (HHCB) e a galaxolidona ou 1,3,4,6,7,8-Hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta[g]-2-benzopirano-1-ona (HHCB-Lactona) que é metabólito do HHCB, além do repelente de insetos N,N-dietil-m-toluamida (DEET). As principais propriedades físico-químicas destes compostos estão apresentadas no quadro 3 e suas fórmulas estruturais na figura 2.

Substância	Sigla	Nº CAS	Fórmula Molecular	P.M. (g/mol)	Log K <sub>OW</sub> <sup>(1)</sup>	Solubilidade em água a 25 °C (mg/L)
Galaxolide	HHCB	1222-05-5	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	258,41	5,90	1,75
Galaxolidone (HHCB-Lactona)	HHCB-L	256393-37-0	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,38	4,71	8,2
Tonalide	AHTN	21145-77-7	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	258,41	5,70	1,25
N,N-dietil-m-toluamida	DEET	134-62-3	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	191,28	2,18	912

QUADRO 3 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS PARA CUIDADO PESSOAL (PCPs) HHCB, HHCB-Lactona, AHTN E DEET

(1) Log K<sub>OW</sub> : Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol-Água

FONTE: SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 2011

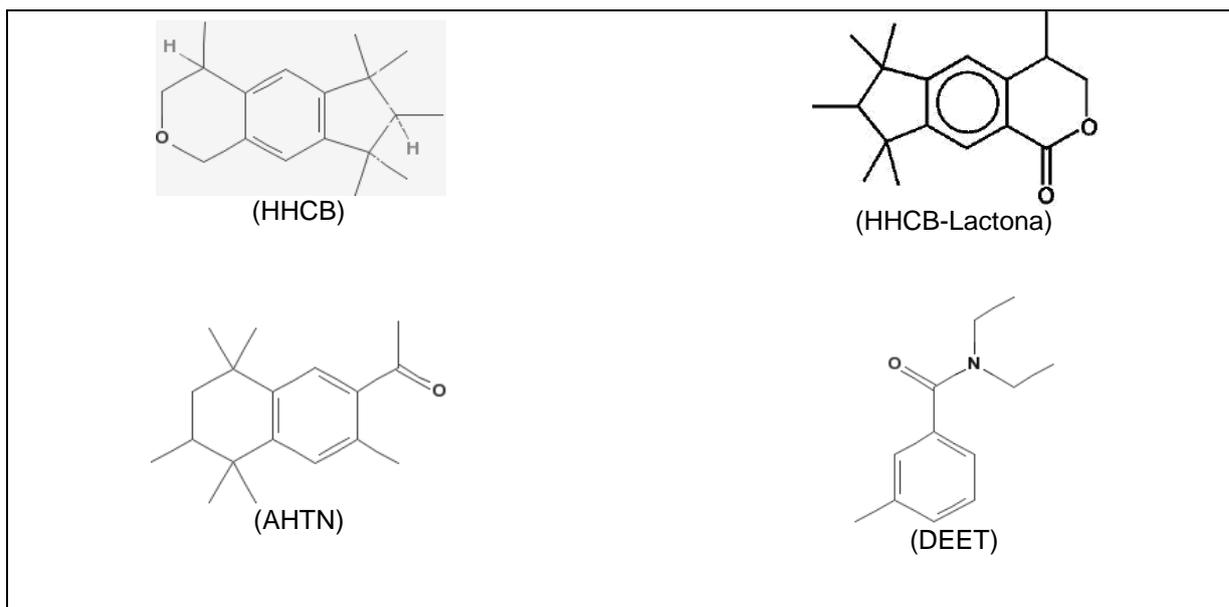


FIGURA 2 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL (PCPs) HHCB, HHCB-Lactona, AHTN E DEET

FONTE: PUBCHEM, 2011; BESTER, 2007a

#### 2.1.2.1 HHCB, HHCB-Lactona e AHTN

O HHCB e o AHTN são compostos sintéticos usados como fragrâncias fixadoras em diversos produtos para cuidado pessoal. O consumo anual destes produtos na Europa está acima das 2.000 ton/ano (BESTER, 2007a). Pelo fato de se tratarem de ingredientes usados em produtos de cuidados pessoal, praticamente todo o consumo destes compostos é despejado nos esgotos domésticos (ALDER *et al.*, 2006; BESTER, 2007a).

Foi constatado que em ETEs o HHCB pode ser transformado em HHCB-Lactona (BERSET *et al.*, 2004; BESTER, 2005), além disso, o HHCB, o HHCB-Lactona e também o AHTN são apenas parcialmente removidos durante os tratamentos utilizados atualmente em ETEs, com isso são lançadas cargas consideráveis destes micropoluentes no meio ambiente (SIMONICH *et al.*, 2000 e 2002; LEE *et al.*, 2003; BERSET *et al.*, 2004; CLARA *et al.*, 2005; LISHMAN *et al.*, 2006; BESTER, 2007a). Além da sua ocorrência nos efluentes e lodos de ETEs, eles também vêm sendo encontrados em águas superficiais e sedimentos (FROMME *et al.*, 2001; DSIKOWITZ *et al.*, 2002; REINER e KANNAN, 2011), em águas marinhas (BESTER, 2007) e em águas tratadas (STACKELBERG *et al.*, 2004, 2007; BENOTTI

*et al.*, 2009). Estes micropoluentes vêm sendo constantemente identificados em tecidos de organismos aquáticos (FRANKE *et al.*, 1999; KALLENBORN *et al.*, 2001; HEBERER, 2002a; NAKATA *et al.*, 2007; RAMIREZ *et al.*, 2010; REINER e KANNAN, 2011), sendo inclusive reportada a sua presença em animais pertencentes aos mais altos níveis tróficos marinhos como mamíferos, aves e tubarões (NAKATA, 2005; KANNAN *et al.*, 2005, NAKATA *et al.*, 2007). Além disso o HHCB e AHTN também foram identificados em tecidos humanos (RIMKUS e WOLF, 1996; KANNAN *et al.*, 2005). As concentrações médias e máximas de HHCB e AHTN encontradas em ETEs de vários países está apresentado na tabela 4, e os resultados do HHCB-Lactona estão na tabela 5.

TABELA 4 – VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS ENCONTRADOS DE HHCB E AHTN EM EFLUENTES DE ETEs EM PAÍSES DA EUROPA E DA AMÉRICA DO NORTE

Países	HHCB		AHTN	
	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)	Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)
Alemanha <sup>(a)</sup>	2.200	13.330	690	6.800
Áustria <sup>(b)</sup>	621	870	158	170
Canadá <sup>(c, d)</sup>	776	1820	326	661
EUA <sup>(e, f)</sup>	1.340	N.A.	1.080	N.A.
Holanda <sup>(e)</sup>	1.065	N.A.	1.235	N.A.
Inglaterra <sup>(e)</sup>	3.510	N.A.	1.540	N.A.
Suécia <sup>(c)</sup>	308	423	71	104
Suíça <sup>(g)</sup>	1.183	1.950	417	760

<sup>(a)</sup> HEBERER (2002a); DSIKOWITZ *et al.* (2002); BESTER (2007a); PETROVA (2010). <sup>(b)</sup> CLARA *et al.* (2005). <sup>(c)</sup> RICKING *et al.* (2003); <sup>(d)</sup> LEE *et al.* (2003); LISHMAN *et al.* (2006). <sup>(e)</sup> SIMONICH *et al.* (2000, 2002); <sup>(f)</sup> HORII *et al.* (2007); <sup>(g)</sup> BUERGE *et al.* (2003b); BERSET *et al.* (2004).

TABELA 5 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE HHCB-Lactona EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES

Autor	Local do estudo	Descrição do Estudo	HHCB-Lactona	
			Valores Médios (ng/L)	Valores Máximos (ng/L)
BERSET <i>et al.</i> , 2004	Suíça	ETE de pequeno porte com sistema de lodos ativados em batelada.	900	1.190
BESTER, 2004	Alemanha	ETEs localizadas na Região do Rio Ruhr	156	370
BESTER, 2007	Alemanha	ETEs utilizando sistema de lodos ativados, seguido por filtração biológica	367	420
HORII <i>et al.</i> , 2007	EUA	02 ETEs uma localizada em área rural e a outra em área urbana, ambas operando com sistema de lodos ativados	330	545
PETROVA, 2010	Alemanha	Valores médios (6 amostras) da ETE Bünsau (objeto deste estudo)	1.128	N.A.

N.A. – Não Avaliado.

O HHCB é encontrado de maneira geral em concentrações maiores em ETEs da Europa que o AHTN e estes compostos apresentam praticamente o mesmo comportamento de remoção em ETEs tendo uma correlação linear entre as suas remoções (BESTER, 2007a). As concentrações médias de HHCB e AHTN variaram de 308 e 71 ng/L na Suécia a 3.510 e 1540 ng/L na Inglaterra, respectivamente. As concentrações médias de HHCB-Lactona variaram de 156 ng/L a 1.128 ng/L na Alemanha. Os valores máximos encontrados de HHCB e AHTN foram na Alemanha com concentrações de até 13,33 e 6,8 µg/L, respectivamente. Devido aos seus altos valores de log  $K_{OW}$  (5,7, 5,9 e 4,7, para o HHCB, AHTN e HHCB-Lactona, respectivamente) e pelos seus coeficientes de distribuição sólido-água ( $K_D$ ) para lodo biológico de 2.400 e 1800 L/kg<sub>SólidosSuspensos(SS)</sub> para o AHTN e o HHCB, respectivamente (TERNES *et al.*, 2004), estas fragrâncias sintéticas são encontradas em lodos de ETEs com concentrações de até 20,6 a 36 µg/g de matéria seca (M.S.) (LEE *et al.*, 2003; KUPPER *et al.*, 2004). Já o HHCB-Lactona foi encontrado em concentrações de até 36 µg/g de M.S. (BESTER, 2007a). Por conseqüência, a destinação agrícola de lodos de esgotos pode ser considerada uma entrada importante destes contaminantes no meio ambiente.

Em águas superficiais as concentrações em rios da região de Berlim, na Alemanha, foram de até 12,5 µg/L para o HHCB e 6,8 µg/L para o AHTN (HEBERER *et al.*, 1999), e os valores encontrados em sedimentos da região de Berlim foram de até 2,2 e 2,6 µg/g (M.S.) de HHCB e AHTN, respectivamente (FROMME *et al.*, 2001). Estes micropoluentes também foram analisados no Rio Ruhr, localizado na Alemanha, em pontos próximos a captações de abastecimento e os resultados encontrados foram de 60, 30 e 10 ng/L para o HHCB, HHCB-Lactona e AHTN, respectivamente. Em lagos da Suíça estes micropoluentes foram encontrados em concentrações de até 47 ng/L para o HHCB e 18 ng/L para o AHTN (BESTER, 2007a). Em águas tratadas dos EUA eles foram quantificados com concentrações de até 490 ng/L para o AHTN e 82 ng/L para o HHCB (STACKELBERG *et al.*, 2004). Além disso, eles foram identificados em lugares remotos, como nas águas do mar do Norte na Alemanha, com variações de 0,09 a 4,8 ng/L para o HHCB e 0,08 a 2,6 ng/L para o AHTN, em sete pontos analisados nos anos de 1990 e 1995 (BESTER, 2007a).

A ocorrência destes micropoluentes na biota aquática é facilmente explicada, uma vez que eles estão constantemente presentes em águas superficiais e marinhas e apresentam uma grande afinidade por lipídios. O HHCB e AHTN foram encontrados em peixes coletados na região de Berlim, em áreas com grandes influências de ETEs, com concentrações de até 384 e 80 µg/g por peso de gordura (p.g.) (HEBERER, 2002a). Já, Kallenborn *et al.* (2001) encontrou em peixes marinhos coletados, na Noruega, concentrações de até 0,62 µg/g (p.g.) de HHCB-Lactona.

Nakata (2005) identificou pela primeira vez o HHCB em mamíferos marinhos (botos) e tubarões (tubarão cabeça de martelo) coletados nas águas marinhas do Japão, com concentrações de até 0,15 e 0,05 µg/g (p.g.). O autor identificou o HHCB com um valor de aproximadamente 0,03 µg/g (p.g.) em um feto do boto, sugerindo a transferência transplacentária deste composto. Em geral os resíduos de AHTN foram baixos ou abaixo do limite de detecção, com valor máximo de 9,6 ng/g (p.g.) em um boto. Kannan *et al.* (2005) reportou a ocorrência de HHCB em diversas espécies marinhas nos EUA, como mamíferos, aves e peixes, sendo que as maiores concentrações estavam em golfinhos com valores de até 0,183 µg/g (p.g.). Nakata *et al.* (2007) realizou uma avaliação da ocorrência de fragrâncias sintéticas em diversos níveis tróficos da biota marinha do Japão e identificou as maiores concentrações em moluscos variando de 0,26 a 2,73 µg/g (p.g.) de HHCB. As concentrações de HHCB em marrecos e gaivotas foram baixas, alcançando resultados comparáveis aos valores em peixes e caranguejos. Essa diferença na bioacumulação é ocasionada provavelmente ao metabolismo e a eliminação de HHCB em organismos superiores da cadeia trófica. Os autores também avaliaram as tendências temporais na concentração dos policíclicos almiscarados sintéticos, através da análise de tecidos de mamíferos marinhos coletados no período de 1977 a 2005. Sendo constatado um acréscimo significativo nas concentrações de HHCB desde o início de 1990, sugerindo uma contínua entrada deste composto no ambiente marinho e comparando a tendência temporal do HHCB com de outros poluentes clássicos como o PCB e PBDE. O HHCB apresentou maiores taxas de aumento na concentração que estes poluentes. Em humanos foram encontrados o HHCB e o AHTN em tecidos adiposos com valores de até 798 e 134 ng/g (p.g.)

(KANNAN *et al.*, 2005) e em leites maternos com os valores de até 108 e 58 ng/g (p.g.) (RIMKUS e WOLF, 1996).

Com relação aos efeitos ocasionados pelo HHCB e AHTN pode-se dizer que estes compostos possuem apenas uma baixa toxicidade sistêmica (BESTER, 2007a) e que não são mutagênicos e nem genotóxicos (STEINBERG *et al.*, 1999, MERSCH-SUNDERMANN *et al.*, 1998; MERSCH-SUNDERMANN *et al.*, 1998; KEVEKORDES *et al.*, 1997). Steinberg *et al.* (1999) identificaram uma hepatotoxicidade em ratos quando administrada uma única dose elevada de AHTN. Porém, em exposições prolongadas por um período de até 90 dias com concentrações de 300 µg/g de peso corporal, não foram encontrados efeitos de hepatotoxicidade em ratos (STEINBERG *et al.*, 2001). Outros estudos realizados com o HHCB e AHTN apontaram uma baixa atividade estrogênica (SEINEN *et al.*, 1999; SCHUERS *et al.*, 2002; BITSCH *et al.*, 2002), sendo que este potencial estrogênico destes compostos é muito baixo para induzir, em espécies selvagens ou em humanos, efeitos estrogênicos nos níveis atuais de exposição (SEINEN *et al.*, 1999).

#### 2.1.2.2 DEET

O DEET é o componente ativo na maioria dos produtos repelentes de insetos no mundo e ele vem sendo utilizado extensivamente nos últimos 60 anos. Devido ao baixo custo e amplo espectro de atividade inseticida contra mosquitos, moscas, pulgas, carrapatos e outros insetos que picam, produtos com o DEET também são largamente utilizados para a proteção de humanos e animais. O uso doméstico do DEET é estimado em 1.800 toneladas por ano nos EUA, atingindo aproximadamente 30% da população deste país (USEPA, 1998). O desenvolvimento e o uso do DEET para o combate de transmissões de doenças tem inquestionavelmente salvado muitas vidas desde a sua introdução como repelente de insetos. Um pequeno número de efeitos colaterais tóxicos em humanos foram relatados quando o DEET foi usado em excesso (SUDAKIN e TREVATHAN, 2003). Além disso, pesquisas também mostraram que o DEET possui potencial carcinogênico em células da mucosa nasal (TISCH *et al.*, 2002). Informações sobre a ecotoxicidade do DEET são limitadas, porque ele foi registrado como um produto

para uso interno e com isso acreditava-se que ele dificilmente entraria no meio ambiente aquático e assim não poderia ser considerado uma ameaça aos organismos aquáticos (USEPA, 1998). Porém, o que ocorreu é que o DEET foi identificado em ETEs de vários países (WEIGEL *et al.*, 2004; GLASSMEYER *et al.*, 2005, BERNHARD *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2007; COSTANZO *et al.*, 2007, HOLLENDER *et al.*, 2009, SUI *et al.*, 2009; ABE e ISHII, 2010), em águas superficiais (KOLPIN *et al.*, 2002; GLASSMEYER *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2007; COSTANZO *et al.*, 2007; QUEDNOW e PÜTTMANN, 2009; ABE e ISHII, 2010), subterrâneas (BARNES *et al.*, 2004, 2005; TRENHOLM *et al.*, 2006; ABE e ISHII, 2010) e em águas tratadas (STACKELBERG *et al.*, 2004, 2007; TRENHOLM *et al.*, 2006; BENOTTI *et al.*, 2009), sendo inclusive reportada a sua ocorrência em lugares remotos, como cavernas (BIDWELL *et al.*, 2010) e águas marinhas (WEIGEL *et al.*, 2002; 2004).

O principal caminho de entrada do DEET nos ambientes aquáticos é através do esgoto doméstico, originado pelo processo de lavagem da pele e de roupas, e também pela absorção seguida pela excreção por seres humanos (COSTANZO *et al.*, 2007). Uma vez que, estudos têm demonstrado que uma porcentagem do DEET (<20%) é absorvida pela pele, metabolizada e excretada como metabolitos (SUDAKIN e TREVATHAN, 2003). Na tabela 6 são apresentados os valores típicos encontrados de DEET em efluentes de ETEs de vários países.

TABELA 6 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DE DEET EM ETES DE VÁRIOS PAÍSES

Autor	Local do estudo	Descrição do Estudo	DEET	
			Méd. (ng/L)	Máx. (ng/L)
GLASSMEYER <i>et al.</i> , 2005	EUA	10 ETES instaladas em diferentes regiões, adotando sistemas secundários e terciários de tratamento	180	2100
LORAINE e PETTIGROVE, 2006	EUA	Sistema de tratamento para recuperação de água composto de Lodos ativados, filtração e electrodiálise reversa	440	2110
BARTELT-HUNT, <i>et al.</i> , 2009	EUA	5 ETES localizadas nos EUA todas sistemas biológicos secundários e uma com remoção de Nutrientes	773,9	N.A.
BERNHARD <i>et al.</i> , 2006	Alemanha	ETE com sistema de tratamento com lodos ativados e remoção de Nitrogênio	200	N.A.
KIM <i>et al.</i> , 2007	Coréia do Sul	7 ETES com tratamento biológico secundário	27	60
SUI <i>et al.</i> , 2009	China	3 ETES com tratamento biológico secundário	42,1	57,6
HOLLENDER <i>et al.</i> , 2009	Suíça	Efluente Sistema Biológico Secundário	N.A.	360
COSTANZO <i>et al.</i> , 2007	Austrália	ETES com sistema de lodos ativados com remoção de Nitrogênio	N.A.	140
ABE e ISHII, 2010	Japão	4 ETES localizadas em Tóquio	27	60
WEIGEL <i>et al.</i> , 2004	Noruega	ETE localizada na Ilha de Tronsø	N.A.	60
PETROVA, 2010	Alemanha	ETE objeto deste estudo	70	N.A.

Med. – Concentrações médias em ng/L nos efluentes finais das ETES.

Máx. – Concentrações máximas em ng/L nos efluentes finais das ETES

N.A. – Não avaliado.

As concentrações médias variam de 27 ng/L (Coréia do Sul) a 773,9 ng/L (EUA) e o valor máximo medido foi de 2,1 µg/L também nos EUA. Os valores encontrados na Alemanha em 2006 foram de 200 ng/L, enquanto que os valores médios encontrados por Petrova (2010) na ETE Büsnau foram de 70 ng/L. Em outros países as concentrações foram de até 360 ng/L na Suíça, 140 ng/L na Austrália, 66 ng/L no Japão, 60 ng/L na Noruega e Coréia do Sul e de 57,6 ng/L na China.

Em águas superficiais o DEET chegou a ser encontrado em concentrações de até 1.6 µg/L nos EUA (BARTELT-HUNT *et al.*, 2009), 1,2 µg/L na Alemanha (QUEDNOW e PÜTTMANN, 2009) e 0,5 µg/L na Austrália (COSTANZO *et al.*, 2007). Em países como o Japão e a Coréia do Sul o DEET ocorreu em concentrações máximas bem inferiores de 31 e 69 ng/L, respectivamente (ABE e ISHII, 2010 e KIM *et al.*, 2007). Em águas subterrâneas do Japão foram encontrados os valores médio de 9,4 ng/L e máximo de 38 ng/L de DEET em poços localizados na margem do Rio Tama (ABE e ISHII, 2010). O DEET também foi detectado na Austrália por Trenholm

*et al.* (2006) com o valor de 44 ng/L. Além disso, o DEET está entre os cinco micropoluentes orgânicos mais detectados em águas subterrâneas dos EUA, chegando a ser encontrado com concentrações de até 13 µg/L em poços localizados numa área de influência de um aterro desativado (BARNES *et al.*, 2004; 2005).

Stackelberg *et al.* (2007) reportou concentrações de até 200 ng/L de DEET em águas brutas usadas para abastecimento público dos EUA, e o DEET ocorreu em 100% das doze amostras coletadas de água tratada com concentrações média de 78 ng/L e máxima de 97 ng/L. Benotti *et al.* (2009) encontrou concentrações de até 93 ng/L de DEET em águas tratadas e de 63 ng/L em águas distribuídas também dos EUA. O DEET também foi encontrado em lugares remotos como em cavernas dos EUA com concentrações de 20 e 99 ng/L (BIDWELL *et al.*, 2010) e em águas do Mar do Norte com concentrações variando de 0,4 ng/L até 13 ng/L (WEIGEL *et al.*, 2002; 2004).

Na Alemanha o DEET em 1999 começou a ser substituído pelo Bayrepel em alguns produtos repelentes por pressão dos consumidores, porém, em um estudo realizado com 330 amostras, no período de setembro de 2003 a setembro de 2006, em 26 locais diferentes de coleta em águas superficiais da região de Hesse na Alemanha, os resultados encontrados não evidenciaram uma redução da ocorrência do DEET em comparação com medições anteriores. A concentração média de DEET encontrada foi de 124 ng/L com uma variação de <LQ a 1,3 µg/L (QUEDNOW e PÜTTMANN, 2009).

Alguns autores puderam identificar maiores concentrações de DEET durante as estações mais quentes do ano, onde ocorre a temporada de mosquitos e assim naturalmente o uso de produtos repelentes contendo DEET nestes períodos são maiores (NAKADA *et al.*, 2006; QUEDNOW e PÜTTMANN, 2009). Quednow e Püttmann (2009) sugerem que a ocorrência do DEET na Alemanha durante o inverno e a primavera, em estações do ano onde a aplicação de DEET como repelente de insetos é considerada inexistente, somente é resultante da lavagem de roupas usadas em regiões mais quentes durante feriados e férias, uma vez que é recomendado o uso de DEET em viagens para os trópicos.

A maioria dos dados das concentrações de DEET vem dos EUA, o que pode ser explicado pelo baixo custo e grande disponibilidade neste país. O uso em regiões mais tropicais (particularmente nos meses mais quentes) podem ser ainda

maiores devido à maior ocorrência de doenças com origem de mosquitos, como a dengue. Assim as concentrações de DEET em países como o Brasil podem ser muito maiores que as concentrações encontradas nos países de clima temperado (COSTANZO *et. al.*, 2007).

Como já mencionado, por se acreditar que o DEET não atingiria o meio ambiente aquático, não existem muitos estudos de ecotoxicidade para o DEET e o pequeno número de estudos mostram que o DEET é levemente tóxico para peixes e invertebrados de água doce. Os valores encontrados de toxicidade aguda em trutas arco-íris para LC<sub>50</sub> (96h) é igual a 71,25 mg/L e na *D. magna* o EC<sub>50</sub> (48h) é igual a 75 mg/L (USEPA 1998; 2011).

### 2.1.3 Retardadores de Chama e Plastificantes Organofosforados (RCPOs)

Retardadores de chama são utilizados para evitar que compostos combustíveis queimem. Eles são altamente utilizados para proteção de tecidos, espumas de construção e todos os tipos de materiais poliméricos usados em carros, componentes e equipamentos eletrônicos, móveis, etc. Existem três principais grupos de retardadores de chama atualmente no mercado: organofosforados, organobromados e compostos inorgânicos, como sais de antimônio ou boro. Inicialmente estes compostos não foram considerados ambientalmente relevantes porque acreditava-se que eles permaneceriam nos materiais que eles foram adicionados, para maior segurança contra incêndios. Entretanto, alguma mobilização destes compostos acaba ocorrendo na água e no ar (REEMTSMA *et al.*, 2008). Para o ecossistema aquático os organofosforados são de especial relevância, uma vez que eles são mais solúveis em água que os organobromados, e quando atingem os caminhos aquáticos acabam sendo móveis (ANDRESEN *et al.*, 2007). Os retardadores de chama fosforados possuem um grande volume de produção e tiveram um consumo total estimado na União Européia (UE) de cerca de 91.000 ton no ano de 2006, enquanto que o consumo mundial estimado para o ano de 2004 foi de 296.000 ton (CEFIC, 2011). Os retardadores de chama organofosforados de maior importância são os clorados, como o tri (2-cloroetil) fosfato (TCEP), o tri (2-cloro-1-metiletil) fosfato (TCPP) e o tri (2-cloro, 1-clorometil-etil) fosfato (TDCEP) (ANDRESEN *et al.*, 2007).

Os não-clorados alquil-fosfatos, tais como o trifenil fosfato (TPP), os tributil-fosfatos nos isômeros iso- e n- (TiBP e TnBP, respectivamente), são predominantemente utilizados como plastificantes e lubrificantes, mas também são utilizados como anti-espumantes, aditivos para vernizes, polimento de chão, e eventualmente em alguns casos também são usados como retardadores de chama (ANDRESEN *et al.*, 2007; REEMTSMA *et al.*, 2008). O quadro 4 apresenta os RCPOs selecionados para este estudo assim como suas principais características e a figura 3 apresenta suas fórmulas estruturais.

Substância	Sigla	Nº CAS	Fórmula Molecular	P.M. (g/mol)	Log K <sub>OW</sub> <sup>(1)</sup>	Solubilidade em água a 25 °C (mg/L)
tri (2-cloroetil) fosfato	TCEP	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285,49	1,44	7.000
tri (2-cloro-1-metiletil) fosfato	T CPP	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327,57	2,59	1.200
tri (dicloro-propil) fosfato	TD CP	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	430,91	3,65	7
tri-iso-butil fosfato	TiBP	126-71-6	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266,32	3,60	16,2

**QUADRO 4 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS RETARDADORES DE CHAMA E PLASTIFICANTES ORGANOFOSFORADOS (RCPOs) TCEP, T CPP, TD CP E TiBP**

(1) Log K<sub>OW</sub> : Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol-Água

FONTE: SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 2011

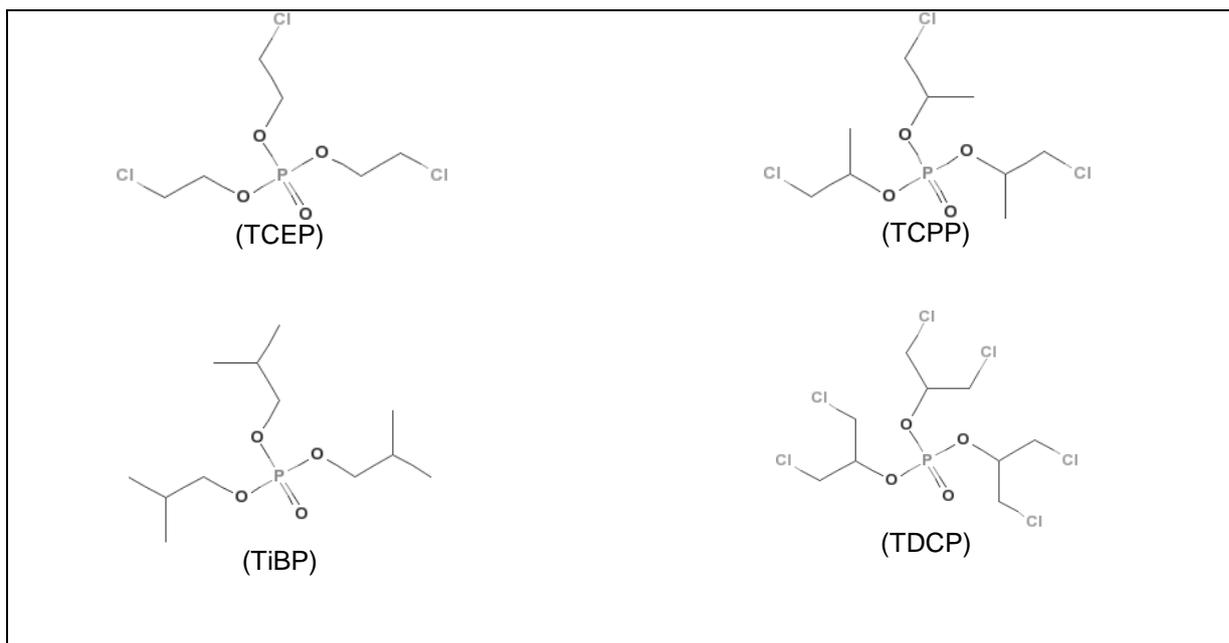


FIGURA 3 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS RETARDADORES DE CHAMA E PLASTIFICANTES ORGANOFOSFORADOS (RCPOs) TCEP, TCPP, TDCP E TiBP

FONTE: PUBCHEM, 2011

Os RCPOs avaliados neste estudo (TCEP, TCPP, TDCP e TiBP) têm sido encontrados nas águas superficiais de vários países em concentrações médias variando de 10 a 502 ng/L, sendo que o TCPP se apresentou mais proeminente (FRIES e PÜTTMANN, 2001; ANDRESEN *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007; QUEDNOW e PÜTTMAN, 2008; REGNERY e PÜTTMANN, 2010a). Os RCPOs clorados, como TCEP, TCPP e TDCP, foram identificados em águas marinhas em níveis de ng/L, mostrando que estes compostos são persistentes. Não foi demonstrada a degradação destes compostos no meio ambiente, pois a diminuição da concentração destas substâncias está atribuída apenas à diluição (ANDRESEN *et al.*, 2007).

A principal fonte de contribuição dos RCPOs em águas superficiais é o lançamento de efluentes de ETEs (FRIES e PÜTTMANN, 2003, ANDRESEN *et al.*, 2007, REEMTSMA *et al.*, 2008). A resistência dos RCPOs clorados à biodegradação e à remoção através dos processos de tratamento usualmente usados em ETEs são bem documentados (MARKLUND *et al.*, 2005; RODIL *et al.*, 2005; REEMTSMA *et al.*, 2006; ANDRESEN *et al.*, 2007). Já os RCPOs não-clorados como o TiBP são parcialmente removidos por ETEs (RODIL *et al.*, 2005; ANDRESEN *et al.*, 2007).

Uma investigação realizada em ETEs de vários países europeus confirmou que o TCEP e o TCPP são rotineiramente encontrados em seus efluentes, tipicamente em concentrações de alguns centos de ng/L, evidenciando que atualmente o TCPP é mais proeminente que o TCEP, reflexo da eliminação progressiva do TCEP na Alemanha (REEMTSMA, *et al.*, 2006). Porém, segundo Quednow e Püttmann (2009), assim como o DEET, o TCEP não apresentou uma redução aparente nas concentrações encontradas em 330 análises realizadas em águas superficiais da região de Hesse na Alemanha no período de setembro 2003 a setembro de 2006, quando comparadas com medições anteriores.

Os resultados encontrados na literatura para efluentes de ETEs, localizadas em vários países, para o TCEP, TCPP e TDCPP apresentaram valores médios variando de 67 a 470 ng/L, de 560 a 4400 ng/L, e de 81 a 387 ng/L (MARKLUND *et al.*, 2005; RODIL *et al.*, 2005; REEMTSMA *et al.*, 2006; ANDRESEN *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007; MARTINEZ-CARBALLO *et al.*, 2007). Como existem apenas remoções parciais em ETEs dos RCPOs não-clorados, eles também foram identificados nos efluentes finais de ETEs em vários países (MARKLUND *et al.*, 2005; RODIL *et al.*, 2005; ANDRESEN *et al.*, 2007; MARTINEZ-CARBALLO *et al.*, 2007). Andresen *et al.* (2007) encontrou concentrações médias de 78 e 160 ng/L do poluente TiBP em duas diferentes ETEs localizadas na Alemanha.

TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS ENCONTRADAS DOS RCPOs EM ETEs DE VÁRIOS PAÍSES

Autor	Local do estudo	Descrição das ETEs	TCEP		TCPP		TDCP		TiBP	
			Efl. (ng/L)	Máx. (ng/L)						
ANDRESEN <i>et al.</i> , 2007	Alemanha	ETE A utiliza sistema de lodos ativados de duas etapas, seguido por filtração biológica	350	410	3.000	6.600	130	180	160	290
		ETE B utiliza sistema de lodos ativados seguido por filtração biológica	370	470	820	1.100	150	310	78	130
MARKLUND <i>et al.</i> , 2005	Suécia	7 ETEs de pequeno (sem influência de indústrias), médio (com influência de grandes indústrias) e grande porte (atendem grandes cidades).	470	890	4400	24.000	310	340	N.A.	N.A.
GLASSMEYER <i>et al.</i> , 2005	EUA	10 ETEs com tratamentos secundários e terciários.	330	430	N.A.	N.A.	300	480	N.A.	N.A.
RODIL <i>et al.</i> , 2005	Não foi divulgado	Amostras compostas de 24h de um efluente terciário de uma ETE municipal	350	N.A.	2600	N.A.	130	N.A.	N.A.	N.A.
MARTINEZ-CARBALLO <i>et al.</i> , 2007	Áustria	16 ETEs equipadas com sistema biológico com nitrificação. Sendo que 13 delas também com denitrificação e 14 com remoção de fósforo.	190	630	670	1.120	180	606	N.A.	N.A.
		Resultados para apenas as 5 ETEs de pequeno porte com p.e.: <10.000	391	1.600	560	1.000	85	260	N.A.	N.A.
		Resultados para apenas as 7 ETEs de médio porte com 10.000 >p.e.> 100.000	110	150	730	960	81	160	N.A.	N.A.
		Resultados para apenas as 4 ETEs de pequeno porte com p.e. > 100.000	67	140	733	1.400	387	1.400	N.A.	N.A.
REEMTSMA <i>et al.</i> , 2006	Alemanha, Áustria, Bélgica e Espanha	8 ETEs equipadas com tratamento secundário biológico ou com tratamento terciário	200	N.A.	600	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
BERNHARD <i>et al.</i> , 2006	Alemanha	ETE com sistema de tratamento com lodos ativados com remoção de nutrientes	239	360	763	990	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
KIM <i>et al.</i> , 2007	Coréia do Sul	7 ETEs com sistemas secundários de tratamento por lodos ativados	537	2.620	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Efl. – Concentrações médias em ng/L dos contaminantes avaliados nos efluentes finais das ETEs.

Máx. – Concentrações máximas em ng/L dos contaminantes avaliados nos efluentes finais das ETEs.

N.A. – Não avaliado.

p.e. – População equivalente.

Na tabela 7 há uma compilação das concentrações médias e máximas encontradas na literatura dos RCPOs avaliados neste estudo em efluentes de ETEs, sendo que os sistemas avaliados utilizam processos secundários ou terciários de tratamento.

Além disso, os RCPOs clorados foram encontrados em águas tratadas dos EUA com concentrações de 0,25 e 0,099 µg/L de TDCPP e TCEP, respectivamente (STACKELBERG *et al.*, 2004), enquanto que Benotti *et al.* (2009) encontrou concentrações médias de 220 ng/L de TCPP e 210 ng/L de TCEP em águas distribuídas também nos EUA.

Existem alguns estudos que discutem os potenciais efeitos adversos aos ecossistemas e a saúde humana (REEMTSMA *et al.*, 2008; REN *et al.*, 2008) e os riscos associados (COMISSÃO EUROPÉIA, 2008a,b, 2009) dos RCPOs. O TCEP vem sendo substituído na Europa pelo TCPP desde os anos de 1990, devido ao seu efeito tóxico aos organismos aquáticos e sua classificação na União Européia de “potencial efeito carcinogênico em humanos” (Carcinogênico Categoria 3) (REGNERY e PÜTTMANN, 2010a). No entanto, ele foi encontrado no meio ambiente aquático, muitas vezes com concentrações excedendo os 100 ng/L (QUEDNOW e PÜTTMANN, 2008; REN *et al.*, 2008; REGNERY e PÜTTMANN, 2010a e b). De acordo com uma avaliação toxicológica, o TCPP deverá não ser tóxico para os organismos aquáticos em concentrações menores ou igual a 1 mg/L (COMISSÃO EUROPÉIA, 2008a), apesar de que sua base de dados disponível ainda não é tão extensa como a do TCEP. As lacunas de dados ainda existem, por exemplo, referindo-se a carcinogenicidade (FÖLLMANN e WOBER, 2006). O TDCP foi considerado carcinogênico na categoria 3 da classificação da União Européia. Para o não-clorado TiBP não foi encontrada classificação na União Européia (COMISSÃO EUROPÉIA, 2008a, b, 2009).

#### 2.1.4 Outros Compostos

Outros contaminantes emergentes avaliados neste estudo foram o 2-(metiltio) benzotiazol (MTBT) e o benzotiazol (BT), que estão enquadrados no grupo dos benzotiazóis. As principais propriedades físico-químicas do MTBT e BT estão apresentadas no quadro 5, assim como suas fórmulas estruturais na figura 4.

Substância	Sigla	Nº CAS	Fórmula Molecular	P.M. (g/mol)	Log K <sub>OW</sub> <sup>(1)</sup>	Solubilidade em água a 25 °C (mg/L)
2-(Metiltio) benzotiazol	MTBT	615-22-5	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>	181,28	3,15	125
Benzotiazol	BT	95-16-9	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135,19	2,01	4.300

QUADRO 5 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MTBT E DO BT

(1) Log K<sub>OW</sub> : Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol-Água

FONTE: SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 2011

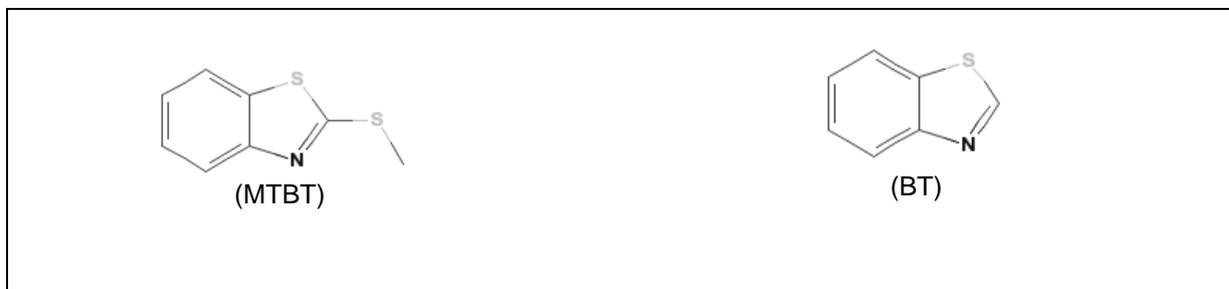


FIGURA 4 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DO MTBT E DO BT

FONTE: PUBCHEM, 2011

Os benzotiazóis são uma classe de substâncias químicas produzidas em grandes volumes e com várias aplicações na indústria. Em maiores quantidades são utilizados como aceleradores de vulcanização na produção de borracha, como o 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e o 2-morfolinotiobenzotiazol (MoTBT), onde podem ser adicionados em quantidades de até 1%. O MBT possui uma produção estimada de 40.000 ton/ano na Europa Ocidental (DE WEVER *et al.*, 2001; KLOEPFER *et al.*, 2005). O MBT também é usado na produção de papel como inibidor de corrosão (KLOEPFER *et al.*, 2005). Outro derivado dos benzotiazóis é o 2-

tiocianometiltiobenzotiazol (TCMTB), que é usado como fungicida no processamento do couro, na preservação da madeira e em tintas contra incrustação de barcos e navios (REEMTSMA *et al.*, 1995; BESTER, 2007b). Devido às suas propriedades inibidoras de biocorrosão, os benzotiazóis também são usados em anticongelantes e em líquidos de arrefecimento (REDDY e QUINN, 1997).

Alguns autores estudando o comportamento de benzotiazóis constataram que o MTBT e o BT são produtos de transformações biológicas do TCMTB e do MBT (DROTAR *et al.*, 1984; BROWNLEE *et al.*, 1992; REEMTSMA *et al.*, 1995). Essa transformação diminui a toxicidade em águas, porém, foi constatado que o MTBT trata-se de um composto recalcitrante, enquanto que o BT é considerado biodegradável (HUTCHINS *et al.*, 1984; BROWNLEE *et al.*, 1992 e REEMTSMA *et al.*, 1995). Assim, devido a persistência do MTBT, este pode alcançar concentrações cada vez maiores no meio ambiente, o que pode se tornar um grande problema (NAWROCKI *et al.*, 2005; KLOEPFER *et al.* 2005).

Devido à ampla utilização dos benzotiazóis em sistemas abertos, vários deles foram detectados em águas superficiais. Entretanto, compostos como TCMTB e MoTBT não foram detectados, enquanto que o MBT foi detectado apenas em baixas concentrações (KLOEPFER *et al.*, 2005), uma vez que estes compostos passam por uma transformação rápida (REEMTSMA *et al.*, 1995; BESTER, 2007b). Outros compostos mais estáveis e produtos de transformação como o BT e o MTBT foram detectados (KLOEPFER *et al.*, 2005). Os efluentes industriais têm se mostrado uma importante fonte de descarga de MTBT, MBT, BT e de outros derivados (JUNGCLAUS *et al.*, 1976; REEMTSMA *et al.*, 1995). Outra via de descarga em águas superficiais é o escoamento de águas pluviais urbanas, ocasionada principalmente devido à abrasão dos pneus nas ruas (REDDY e QUINN, 1997; KUMATA *et al.*, 2000). Por esse motivo o MTBT e o BT têm sido utilizados como marcadores do escoamento deste tipo de águas na Califórnia (ZENG *et al.*, 2004). Kloefer *et al.* (2005) sugerem também que os efluentes de ETEs também possam ser uma das principais rotas de liberação destes compostos em águas naturais.

Em 1995 foram encontradas concentrações de MTBT no centro do golfo alemão do mar do Norte variando entre 0,04 a 1,37 ng/L e concentrações de 55 ng/L no Rio Elbe que é um dos rios que lançam suas águas no golfo, enquanto que o BT

foi encontrado nestas águas marinhas variando de 0,03 a 1,23 ng/L e no rio Elbe com 2,74 ng/L (BESTER, 2007b).

Kloepfer *et al.* (2005) avaliaram a presença e o comportamento de cinco benzotiazóis em um rio da Alemanha, sendo que após o lançamento da ETE este rio não recebeu nenhuma outra nova contribuição pontual. Durante o tempo de viagem de 15 horas em uma distância de 19 km não ocorreu uma variação significativa das concentrações do MTBT, do BT e dos outros benzotiazóis durante o percurso. Céspedes *et al.*, (2006) encontrou, em águas superficiais da Espanha, concentrações de MTBT variando de 0,06 a 1,12 µg/L, em pontos próximos a lançamento de ETEs. Baseado nos dados encontrados por estes dois estudos, podemos sugerir que o MTBT em águas superficiais não é rapidamente degradado após o lançamento de estações de tratamento, mais uma vez indicando sua persistência.

O MTBT, o BT e outros benzotiazóis foram encontrados em efluentes de ETEs de vários países da Europa, nos EUA e na China. As concentrações de MTBT encontradas apresentaram valores com grandes variações desde 90 a 6.150 ng/L (ZENG *et al.*, 2004; KLOEPFER *et al.*, 2005, REEMTSMA *et al.*, 2006; CÉSPEDES *et al.*, 2006). Como já mencionado o MTBT é um composto recalcitrante e não é removido por sistemas biológicos de tratamento, mesmo quando utilizados sistemas biológicos de remoção de nutrientes e em muitos casos chegam até a serem formados durante o tratamento devido à transformação de MBT em MTBT (REEMTSMA *et al.*, 1995, KLOEPFER *et al.*, 2005, REEMTSMA *et al.*, 2006, CÉSPEDES *et al.*, 2006). Na tabela 8 está apresentada uma compilação dos valores encontrados do MTBT e do BT em diferentes ETEs, além de uma descrição sucinta das particularidades de cada sistema.

TABELA 8 – CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DE MTBT E BT EM EFLUENTES DE ETEs DE VÁRIOS PAÍSES

<b>Autores</b>	<b>Local de Estudo</b>	<b>Descrição do Estudo</b>	<b>MTBT (ng/L)</b>	<b>BT (ng/L)</b>
ZENG <i>et al.</i> , 2004	Califórnia (EUA)	Efluentes de 4 ETEs diferentes em eventos de chuva no ano de 1997	180	82,3
REEMTSMA <i>et al.</i> , 2006	Alemanha, Áustria, Bélgica e Espanha	8 ETEs equipadas com tratamento secundário biológico ou com tratamento terciário	95	100
CÉSPEDES <i>et al.</i> , 2006	Espanha	ETE A tratamento biológico com remoção de Nitrogênio	90	N.A.
		ETE B tratamento biológico com remoção de Nitrogênio	320	N.A.
		ETE C tratamento biológico com remoção de Nitrogênio	1250	N.A.
		ETE D tratamento biológico sem remoção de Nitrogênio	290	N.A.
		ETE E tratamento biológico com remoção de Nitrogênio	6180	N.A.
KLOEPFER <i>et al.</i> , 2005	Alemanha	ETE Berlim Ia possui um sistema de tratamento com lodos ativados com remoção biológica de nutrientes (N e P). Seu sistema de coleta é combinado (coletado em tempo seco) com algumas contribuições de efluentes industriais (30%). Amostras coletadas de Março a Junho de 2002.	440	550
		ETE Berlim Ib trata-se da mesma ETE mencionada acima porém as amostras foram coletadas em Outubro e Novembro de 2003.	360	280
		ETE Berlim II possui sistema de tratamento com lodos ativados com remoção biológica de nutrientes (N e P). Seu sistema de coleta é separado e quase não possui influências industriais	400	70
	China	ETE Pequim possui sistema de tratamento secundário biológico sem denitrificação, sendo que cerca de 50% da sua contribuição é de origem industrial	550	2.260
HOLLENDER <i>et al.</i> , 2009	Suíça	ETE com tratamento terciário com remoção de nutrientes	N.A.	22.000

N.A. – Não avaliado.

O MTBT foi encontrado mesmo em condições com pouca influência industrial e com sistemas separados de tratamento no valor de 400 ng/L (ETE Berlim II), e as maiores concentrações foram encontradas em ETEs localizadas na Espanha (1.250 e 6.180 ng/L) que segundo os autores possuem uma grande influência industrial. Enquanto que o BT chegou a apresentar valores de até 22 µg/L na Suíça e o menor valor encontrado em efluentes de ETEs foi de 70 ng/L na ETE Berlim II que possui menor influência industrial.

As principais fontes de benzotiazóis em afluentes de ETEs são as descargas de efluentes industriais nos sistemas de coleta de esgoto e as águas do escoamento

urbano em sistemas combinados de coleta, que contém os esgotos e as águas pluviais. A influência dos efluentes gerados em residências ainda é pouco conhecida, pois não existem informações disponíveis que indicam a inclusão dos benzotiazóis em produtos domésticos consumidos regularmente. No entanto, a sua aplicação ampla em processos industriais sugere que diversos produtos usados no ambiente privado possam conter também benzotiazóis (KLOEPFER *et al.*, 2005).

Baseado nesta suposição, Kloepfer *et al.* (2005) buscaram avaliar efluentes gerados estritamente em residências, sem influência de indústrias ou de águas de escoamento urbano. Para isso foram coletadas amostras de efluentes gerados em uma área residencial de Berlim, servida com sistema de coleta separador, no qual os esgotos são coletados separadamente de águas pluviais, além disso, as amostras foram coletadas em tempo seco. Os resultados encontrados apresentaram concentrações totais de benzotiazóis (soma das concentrações de todos os derivados avaliados) de 1,7 e 2,2 µg/L, o que representa 50 e 85% do valor encontrado na ETE Berlim II (2,54 µg/L) que é o sistema que recebe estes efluentes. Com isso, foi demonstrada pela primeira vez uma significativa contribuição de benzotiazóis oriundos de efluentes estritamente residenciais. O MTBT ocorreu em concentrações baixas (100 e 70 ng/L) em relação a outros benzotiazóis, provavelmente devido ao pequeno tempo de residência do efluente no sistema coletor de esgoto, o que não permite uma transformação de MBT em MTBT. No entanto, estas concentrações representam 25 e 17,5% das concentrações do MTBT encontrados na ETE Berlim II (400 ng/L), enquanto que o BT representou cerca 28 a 36% da concentração total de benzotiazóis, com valores de 480 e 790 ng/L nas análises. Com a inesperada alta concentração total de benzotiazóis encontrada nestes efluentes estritamente residenciais, os autores sugeriram que suas presenças não seriam atribuídas apenas pela liberação ocasional destes contaminantes por produtos ou por equipamentos velhos, mas também por produtos de consumo usados regularmente, porém estes produtos ainda seriam desconhecidos.

Muitos dos usos mencionados anteriormente indicam a atividade biológica dos benzotiazóis. O MBT mostrou ser agudamente tóxico para microcrustáceos (NAWROCKI *et al.*, 2005) e bactérias (REEMTSMA *et al.*, 1995; DE WEVER e VERACHTERT, 1997) e o TCMTB apresentou toxicidade aguda e crônica para

*Ceriodaphnia dubia* e toxicidade aguda para bactéria *Vibrio fischeri* na ordem de  $\mu\text{g/L}$  (REEMTSMA *et al.*, 1995; NAWROCKI *et al.*, 2005). O MTBT e o BT também se mostraram tóxicos em vários testes, mas em níveis menores que o MBT e o TCMTB (REEMTSMA *et al.*, 1995; NAWROCKI *et al.*, 2005). Nawrocki *et al.* (2005) avaliaram a toxicidade aguda, crônica e o NOEC do MTBT e BT para a *C. dubia*. Sendo que o MTBT se mostrou sensivelmente mais tóxico que o BT. Os valores de toxicidade aguda  $\text{EC}_{50}$  para o MTBT e BT foram 12,7 e 54,9 mg/L. Já os valores encontrados para a toxicidade crônica foram  $\text{EC}_{50}$  de 6,36 mg/L para o MTBT e de 24,6 mg/L para o BT. Enquanto que o NOEC foram de 1,21 e 11,9 mg/L para o MTBT e BT, respectivamente.

## 2.2 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM ETES

### 2.2.1 Visão Geral do Tratamento de Esgotos

Historicamente os sistemas de drenagem e coleta de esgoto foram construídos com o propósito de promover condições higiênicas e evitar prejuízos causados por inundações através do afastamento destas águas de áreas habitadas (JOSS *et al.*, 2006b). Existem dois tipos de sistemas de afastamento destas águas que são: sistemas combinados e sistemas separadores. Nos sistemas combinados as águas de drenagem e os esgotos são coletados em uma única tubulação, enquanto que nos sistemas separadores as águas pluviais e os esgotos são afastados em redes independentes. No Brasil existe a predominância do uso do sistema separador, enquanto que na Alemanha o sistema combinado é o mais adotado (VON SPERLING, 1996). Os sistemas operados pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), como a ETE Belém, seguem a tendência do Brasil utilizando o sistema separador de afastamento, enquanto que a ETE Büssau segue a tendência da Alemanha usando o sistema combinado.

Os sistemas centralizados de tratamento somente foram implantados posteriormente com o propósito de proteger os corpos receptores com a intenção inicial de redução da carga orgânica lançada no meio ambiente. Mais recentemente também foi adicionada a remoção da amônia e de nutrientes como objetivo principal a ser alcançado pelos sistemas de tratamento de efluentes. Atualmente vem sendo

discutida a adoção de sistemas de tratamento que permitam uma remoção mais eficiente de micropoluentes emergentes (JOSS *et al.*, 2006b).

Existem diversos métodos e níveis de tratamento que podem ser adotados em ETEs. Os métodos de tratamento mais comumente utilizados são: as operações físicas unitárias, as operações químicas unitárias e os processos biológicos unitários. As formas de tratamento não ocorrem de forma isolada, usualmente há uma associação entre elas. A classificação e a nomenclatura têm como base o processo que predomina na etapa do tratamento. Nas operações físicas prevalece a utilização de forças físicas para a remoção dos poluentes (gradeamento, sedimentação, flotação, filtração e diluição). Nos processos químicos unitários baseia-se no uso de agentes químicos para a remoção ou transformação dos poluentes (precipitação, adsorção e desinfecção) contudo nos processos biológicos unitários os poluentes são removidos pela atividade biológica empregada no tratamento, podendo ser utilizados microrganismos aeróbios e anaeróbios (remoção da matéria carbonácea e desnitrificação) (METCALF & EDDY, 2003).

Com relação aos níveis de tratamento, eles podem ser classificados em (METCALF & EDDY, 2003; JOSS *et al.*, 2006b):

- Preliminar: que possui como objetivo a remoção de materiais grosseiros, materiais flutuantes, areia e gordura, onde usualmente são usados processos que se baseiam em operações físicas unitárias como o gradeamento, o desarenador e a caixa de gordura;
- Primário: visa à remoção de parte dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica do efluente, usualmente através do processo físico da sedimentação em clarificadores;
- Primário avançado: busca uma remoção mais eficiente dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica do esgoto, comumente utilizada a adição de produtos químicos para promover à coagulação/floculação melhorando a eficiência da sedimentação no clarificador, além disso o primário avançado pode ser realizado através do uso da filtração;
- Secundário: tem como objetivo a remoção da matéria orgânica biodegradável dissolvida ou suspensa e também os sólidos suspensos. São utilizados essencialmente processos biológicos aeróbios ou anaeróbios de tratamento como o reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), filtros biológicos e sistemas

de lodos ativados. Muitas vezes a desinfecção é incluída na definição de tratamento secundário convencional, na qual são utilizados agentes químicos para a promoção da desinfecção do efluente;

- Secundário com remoção de nutrientes: além da remoção da matéria orgânica e dos sólidos suspensos, visa-se a remoção de nutrientes (nitrogênio e/ou fósforo). A remoção do nitrogênio é essencialmente realizada através da nitrificação e desnitrificação biológica e a remoção do fósforo pode ser realizada biologicamente ou através de processo físico-químico com adição de sais de ferro ou alumínio seguidos de separação física (sedimentação, flotação ou filtração);
- Terciário: visa à remoção residual de sólidos suspensos do tratamento secundário, normalmente utilizadas a filtração com areia ou com micromembranas. A desinfecção também é muitas vezes parte do processo terciário. Além disso a remoção de nutrientes é freqüentemente incluída nesta definição;
- Avançado: busca a remoção dos materiais dissolvidos e em suspensão remanescentes do tratamento biológico convencional, e de contaminantes que não sofreram reduções significativas nas etapas anteriores de tratamento. As principais técnicas utilizadas e estudadas são a ozonização, processos oxidativos avançados (POAs), processos de separação com membranas e os processos de adsorção com carvão ativado, seja na forma granular ou pulverizada.

### 2.2.2 Remoção de Micropoluentes Orgânicos Emergentes em ETEs Convencionais

Serão abordados a seguir apenas os mecanismos de remoção de micropoluentes emergentes em sistemas aerados, dando ênfase principalmente aos sistemas de lodos ativados que são as tecnologias adotadas pelas duas ETEs, uma vez que não foram encontrados estudos na literatura abordando a remoção de micropoluentes emergentes em sistemas anaeróbios como o RALF.

Nos sistemas de lodos ativados os microrganismos são usados para mineralizar os poluentes, transformando-os em água e dióxido de carbono ou ainda degradá-los para formas aceitáveis. Os poluentes também podem ser removidos da água através da volatilização (transferência da fase líquida para a gasosa) ou sorção junto ao lodo que é regularmente descarregado. Assim, a remoção de micropoluentes emergentes nos sistemas de lodos ativados envolve três

mecanismos principais: a transformação biológica, a volatilização e a sorção em partículas (JOSS *et al.*, 2006b; ZHANG *et al.*, 2008).

#### 2.2.2.1 Sorção no Lodo

A sorção em partículas pode ser um importante mecanismo de remoção em ETEs. Ela é dependente da tendência dos micropoluentes de sorverem nos lodos primários ou secundários. O coeficiente de sorção ( $K_D$ ) é usado para descrever as características do particionamento sólido – líquido de um composto (JOSS *et al.*, 2006b).

A sorção é descrita por ser composta de duas reações: sorção da fase líquida para a fase sólida e a dessorção. O equilíbrio da sorção é alcançado quando as taxas das duas reações são iguais. Porém, não existem dados disponíveis para estimar as taxas de sorção e dessorção. Mas, uma vez que na maioria dos casos relativos a tratamento de esgotos a difusão é mais rápida quando comparada com o tempo de retenção hidráulica ou com a remoção biológica da maioria dos compostos, o equilíbrio pode ser assumido para o particionamento sólido – líquido (WANG e GRADY, 1995) sendo que isto, está de acordo com os experimentos de sorção descritos por Ternes *et al.* (2004) e Joss *et al.*, 2006b.

A remoção por sorção em uma ETE é desprezível (<10%) para compostos com valores de  $K_D$  inferiores à 0,3 L/gSS. Assim para uma grande parte dos fármacos não é esperada uma sorção significativa durante o tratamento de esgoto (TERNES *et al.*, 2004; JOSS *et al.*, 2006b).

As diferenças entre a sorção em lodos primários e secundários são propensas a depender de dois mecanismos principais:

- Absorção: interações hidrofóbicas dos grupos alifáticos e aromáticos dos compostos com as membranas lipofílicas das células dos microrganismos ou com as frações lipídicas dos sólidos suspensos.
- Adsorção: interações eletrostáticas dos grupos com cargas positivas dos produtos químicos com as superfícies com cargas negativas dos microrganismos.

Uma comparação em diferentes sistemas de tratamento, realizada com compostos que são fortemente adsorvidos, mostrou que lodos de sistemas de bioreatores com membrana (MBR) tendem a sorver mais fortemente que os lodos de sistemas convencionais de lodos ativados, possivelmente pela maior hidrofobicidade

e/ou o menor tamanho dos flocos dos lodos de MBR que aumentam a superfície específica. Porém, até que esta significativa variação seja mais bem entendida é sugerido que o  $K_d$  seja verificado *in loco*, nos casos em que a sorção é um mecanismo quantitativamente relevante no processo de remoção dos contaminantes, que é o caso das substâncias que possuem valores altos de  $\log K_{ow}$ , como as fragrâncias sintéticas (JOSS *et al.*, 2006b).

#### 2.2.2.2 Stripping

A quantidade de compostos sendo transferida da fase líquida para gasosa durante a aeração depende da quantidade de ar entrando em contato com o efluente (este último dependendo do tipo de aeração) e do coeficiente de partição líquido-gás ou coeficiente de Henry no caso de partição ar-água. Visto que o coeficiente de Henry maior que  $3 \times 10^{-3}$  [-] é requerido para que se observe uma transferência de fase no bioreator com aeração com bolhas finas.

Fármacos normalmente possuem valores deste coeficiente inferiores a  $10^{-5}$ , uma vez que estes compostos têm o objetivo de atuarem em fases líquidas (sangue), eles são bastante hidrofílicos. Com o coeficiente de Henry na ordem de  $5 \times 10^{-3}$  as fragrâncias almiscaradas podem ser transferidas com uma pequena amplitude (<5%) em plantas de tratamento com aeração de bolhas finas.

Em sistemas mecânicos de aeração superficial é esperada uma eficiência de transferência maior entre as fases líquidas e gasosas. Isso é esperado devido a ocorrência de uma maior troca entre ar e água. Também é esperada uma maior eficiência em sistemas MBR, porque usam maior quantidade de ar (até  $25 \text{ m}^3$  de ar/ $\text{m}^3$  de esgoto) em comparação aos sistemas de lodos ativados convencionais ( $6$  a  $10 \text{ m}^3$  de ar/ $\text{m}^3$  de esgoto). Essa maior quantidade de ar utilizada pelas membranas é devido à aeração com bolhas mais grossas utilizadas para a lavagem da superfície das membranas e também devido a maior necessidade de ar (baixa eficiência de absorção de  $\text{O}_2$ ) causadas pela maior concentração de lodo no reator (JOSS *et al.*, 2006b).

### 2.2.2.3 Transformação Biológica

Não existem detalhes disponíveis dos mecanismos de degradação biológica e de seus produtos formados da grande maioria dos micropoluentes emergentes. Devido às baixas concentrações encontradas *in loco* é assumido que a degradação dos micropoluentes emergentes não contribui significativamente para o crescimento microbiano. Ao invés disso, especula-se que alguns micropoluentes estão sendo degradados por enzimas produzidas para outros fins primários, como o co-metabolismo (JOSS *et al.*, 2006b).

A remoção pela transformação biológica é descrita com uma cinética de pseudo primeira ordem, sendo que o termo “primeira ordem” se refere ao comportamento da taxa de transformação proporcional a concentração da substância. E o termo “pseudo” se refere a taxa sendo proporcional a concentração do lodo suspenso no reator, que exceto para observações de longo prazo, pode ser assumida como constante (JOSS *et al.*, 2006b).

$$dC/dt = C_{t+dt} - C_t / dt = k_{biol} \cdot X_{SS} \cdot S \quad (\text{equação 1})$$

Onde,

$C$  é concentração total do composto [ $\mu\text{g/L}$ ]

$t$  é o tempo [d]

$k_{biol}$  é a constante da taxa de reação [ $\text{L}/(\text{g}_{SS} \cdot \text{d})$ ]

$X_{SS}$  é a concentração de sólidos suspensos no reator [ $\text{g}_{SS}/\text{L}$ ]

$S$  é a concentração solúvel do composto [ $\mu\text{g/L}$ ]

Como a grande maioria dos micropoluentes emergentes são lentamente degradados, pode ser assumido que a sorção e a dessorção estão em equilíbrio, já que neste caso elas são rápidas em comparação a transformação biológica, e assim a equação 1 pode ser substituída pela 2 (JOSS *et al.*, 2006b).

$$dS/dt = [- k_{biol} / (1 + K_{D,sec} \cdot X_{SS})] \cdot X_{SS} \cdot S \quad (\text{equação 2})$$

Onde o  $K_{D,sec}$  é o coeficiente de partição entre sólido e água do reator biológico do composto.

Como a constante da taxa de reação ( $k_{biol}$ ) é expressa pela concentração de matéria seca de lodo, ela não é influenciada apenas pela biodegradabilidade de cada substância específica e também é dependente da composição do lodo. As características encontradas no lodo, das quais se espera que possuam maiores influências na taxa da reação são: a biodiversidade da biomassa ativa, a fração da biomassa ativa dentro do total de sólidos suspensos e o tamanho dos flocos do lodo (JOSS *et al.*, 2006b).

A idade do lodo se mostra como um parâmetro crucial que influencia a remoção de micropoluentes emergentes, confirmando que a versatilidade do lodo ativado aumenta com a idade (CLARA *et al.*, 2005). Joss *et al.* (2006) mostrou que muitos micropoluentes emergentes são ao menos parcialmente removidos quando submetidos a idades de lodo usadas para remoção de nutrientes (10 a 15 dias), contudo, quando submetidos a idades de lodo usados para remoção de carga orgânica (idade do lodo  $\leq 4$  dias) quase nenhuma degradação biológica destes contaminantes é observada.

Foram encontrados aumentos na remoção de alguns micropoluentes emergentes em reatores MBR em comparação aos sistemas de lodos ativados convencionais, apenas com um aumento significativo da idade do lodo, pois quando os sistemas operaram com idades de lodo comparáveis a diferença de remoção entre estes processos não foi significativa (JOSS *et al.*, 2006b; BERNHARD *et al.*, 2006). Outro fator que pode influenciar nas taxas de transformação biológica é a temperatura. Foi identificado que para vários compostos, a transformação biológica é maior a 20°C do que a 10°C (JOSS *et al.*, 2006b).

Já a limitação de transferência de massa pela difusão somente é relevante para compostos que são degradados com altas taxas. E uma vez que a maioria dos micropoluentes emergentes são compostos que possuem uma certa persistência, ou seja, eles são degradados com taxas lentas, a difusão pode ser negligenciada em muitos casos (JOSS *et al.*, 2006b).

Em resumo, a taxa de transformação biológica de cada substância depende: das propriedades de cada substância (como a biodegradabilidade e a polaridade), da biodiversidade da biomassa ativa, da idade do lodo e da temperatura do efluente. Sendo que são esperados remoções pela biodegradação inferiores a 20% para

substâncias com valores de  $k_{biol}$  menores que 0,1 L/(g<sub>SS</sub>.d), valores variando de 20 a 95% para  $k_{biol}$  entre 0,1 e 10 L/(g<sub>SS</sub>.d) e maiores que 95% para  $k_{biol}$  maiores que 10 L/(g<sub>SS</sub>.d) (JOSS *et al.*, 2006a).

#### 2.2.2.4 Eficiência de Remoção dos Micropoluentes Emergentes em Sistemas Convencionais de Tratamento

Para os micropoluentes avaliados neste estudo, exceto a cafeína, os sistemas de tratamento biológicos utilizados atualmente nas ETEs apenas removem parcialmente ou não apresentam remoções, conforme apresentado na tabela 9.

TABELA 9 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICOS SECUNDÁRIOS E TERCIÁRIOS UTILIZADOS ATUALMENTE EM ETEs

Compostos	Médias (%)	Mínima (%)	Máxima (%)	Autores
Carbamazepina	<10%	0%	-	ZHANG <i>et al.</i> , 2008
Diclofenaco	21 a 40%	0%	80%	
Cafeína	>93%	44%	>99,9%	BUERGE <i>et al.</i> , 2003a; THOMAS e FOSTER, 2005; KIM <i>et al.</i> , 2007; SANTOS <i>et al.</i> , 2009; SIM <i>et al.</i> , 2010; SUI <i>et al.</i> , 2010.
Lidocaína	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Mirtazapina	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
HHCB	78%	36%	99,7%	SIMONICH <i>et al.</i> , 2000 e 2002; LEE <i>et al.</i> , 2003; CLARA <i>et al.</i> , 2005; LISHMAN <i>et al.</i> , 2006; BESTER, 2007a.
AHTN	77%	19%	99,3%	
HHCB-Lactona	-62%*	-97%*	-37%*	BESTER, 2007a
DEET	37%	0%	70%	BERNHARD <i>et al.</i> , 2006; KIM <i>et al.</i> , 2007; TRENHOLM <i>et al.</i> , 2008; SUI <i>et al.</i> , 2010.
TCEP	8%	0%	30%	RODIL <i>et al.</i> , 2005; BERNHARD <i>et al.</i> , 2006; REEMTSMA <i>et al.</i> , 2006; ANDRESEN <i>et al.</i> , 2007; KIM <i>et al.</i> , 2007
TCPP	6%	0%	13%	RODIL <i>et al.</i> , 2005; BERNHARD <i>et al.</i> , 2006; REEMTSMA <i>et al.</i> , 2006; ANDRESEN <i>et al.</i> , 2007;
TDCP	12%	0%	36%	RODIL <i>et al.</i> , 2005; ANDRESEN <i>et al.</i> , 2007;
TiBP	86%	86%	86%	ANDRESEN <i>et al.</i> , 2007
MTBT	-20%*	-58%*	18%	KLOEPFER <i>et al.</i> , 2005; REEMTSMA <i>et al.</i> , 2006.
BT	60%	40%	80%	

N.A. – Não Avaliados.

(\*) Os valores negativos apresentados representam a formação destes compostos durante o tratamento

A carbamazepina é persistente e as eficiências de remoção em ETEs, são na maioria abaixo de 10% (ZHANG *et al.*, 2008). A baixa eficiência de remoção pode ser explicada por suas propriedades. Primeiro ela é resistente a biodegradação em baixas concentrações (STAMATELATOU *et al.*, 2003) e também é apontada como “sem remoção” na classificação de biodegradação de fármacos (JOSS *et al.*, 2006). Em segundo lugar ela não é ligada aos lodos, pois seu coeficiente de distribuição entre água e o lodo secundário ( $K_d$ ) é de 1,2 L/kg<sub>SS</sub> (TERNES *et al.*, 2004) está longe do valor de 300 L/kg<sub>SS</sub>, requerido para uma sorção significativa com o lodo (JOSS *et al.*, 2006b). Portanto, a maior parte da carbamazepina permanece associada à fase aquosa (ZHANG *et al.*, 2008).

Para o diclofenaco as eficiências de remoção em ETEs variam de 0 até 80%, mas encontra-se principalmente no escopo de 21 a 40%. O comportamento de sorção no lodo é parecido ao da carbamazepina. O coeficiente água-lodo é de 16 L/kg<sub>SS</sub> (TERNES *et al.*, 2004), mesmo sendo maior que o da carbamazepina ainda está muito baixo para uma significativa sorção no lodo. O diclofenaco é considerado como um composto, assim como a carbamazepina, com baixa biodegradabilidade em ETEs (QUINTANA *et al.*, 2005; JOSS *et al.*, 2006a; KIMURA *et al.*, 2007). Porém, é interessante que o diclofenaco pode ter eficiências de remoção de até 80%, enquanto que a carbamazepina não passa dos 10%. Uma possível explicação é que a carbamazepina é bastante resistente a fototransformação, já a fototransformação foi identificada como o principal processo de eliminação de diclofenaco em lagos (BUSER *et al.*, 1998; POIGER *et al.*, 2001; TIXIER *et al.*, 2003) e também foram relatadas a ocorrência de fotólise direta do diclofenaco em ambientes aquáticos (ANDREOZZI *et al.*, 2003; PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005). Outro fator que ainda pode influenciar nesta diferença de remoção é que a carbamazepina é considerada extremamente persistente a degradação biológica em baixas concentrações enquanto que a biodegradação do diclofenaco pode ser possível sob algumas condições (ZHANG *et al.*, 2008).

Dos compostos analisados, a cafeína é seguramente o composto com a maior possibilidade de ser removido em sistemas de tratamento de efluentes, sendo reportadas eficiências de remoção maiores que 99% por muitos autores (BUERGE *et al.*, 2003; THOMAS e FOSTER, 2005; LIN *et al.*, 2009; SIM *et al.*, 2010; SUI *et al.*, 2010). Os piores resultados de eficiência de remoção da cafeína foram reportados

por Santos *et al.* (2009) onde, em quatro ETEs da Espanha, variou entre 44 e 75%. No entanto, mesmo com altas eficiências de remoção (>99%), a cafeína vem sendo amplamente encontrada no meio ambiente aquático, uma das razões é a ocorrência normalmente em grandes concentrações da cafeína nos efluentes brutos das ETEs. Com isso, mesmo sendo altamente removida ela pode ainda ser encontrada nos efluentes finais das ETEs. Outra explicação é a entrada de fontes difusas de esgoto doméstico sem tratamento no meio ambiente, esta fonte difusa pode ser facilmente explicada pela falta de cobertura de rede coletora na bacia, ligações irregulares de esgoto em galerias de águas pluviais e pontos de lançamento em bruto. Por isso, Buerge *et al.* (2006) sugerem o uso da cafeína como indicador para avaliar a ocorrência de lançamento de esgoto sem tratamento no meio ambiente.

Como dito anteriormente, o HHCB, AHTN são apenas parcialmente removidos em ETEs, apresentando eficiências médias inferiores a 80%, conforme tabela 9. O mecanismo principal de remoção destes micropoluentes é através da sorção no lodo (BESTER, 2007a, JOSS *et al.*, 2005). Este fato pode ser explicado devido aos valores de  $\log K_{OW}$  e dos valores do  $K_d$  destas substâncias 1800 L/kg<sub>SS</sub> do HHCB e 2200 L/kg<sub>SS</sub> do AHTN (TERNES *et al.*, 2004). Além disso, o HHCB e AHTN são classificados como compostos com baixa biodegradabilidade em ETEs apresentando valores de  $k_{biol}$  inferiores a 0,1 L/(g<sub>SS</sub>.d) (JOSS *et al.*, 2006a). Bester (2007a) fez um balanço avaliando a remoção do HHCB, AHTN e do HHCB-Lactona em uma ETE localizada na Alemanha, que possui sistema de tratamento com lodos ativados, e constatou que cerca de  $50 \pm 15\%$  do HHCB foram sorvidos no lodo e que a biotransformação foi responsável por apenas 5-10% da remoção, ocorrendo um acréscimo na concentração do HHCB-Lactona durante o processo de tratamento, enquanto que para o AHTN a biotransformação foi considerada insignificante sendo indicado apenas a sorção junto ao lodo como mecanismo de remoção.

As remoções de DEET apresentaram uma variação significativa de 0 a 70% em ETEs da Coreia do Sul (KIM *et al.*, 2007) e da China (SUI *et al.*, 2010). Sui *et al.* (2010) encontrou uma remoção insignificante durante a decantação primária. Este resultado já era esperado pelos autores, uma vez que o  $\log K_{OW}$  do DEET é baixo e assim não ocorre uma sorção significativa junto as partículas. Portanto, a remoção de cerca de 70% do DEET foi atribuída apenas ao processo biológico de tratamento. Quednow e Püttmann (2009) revelaram eliminações do DEET apenas quando as

concentrações afluentes do DEET estavam acima de 0,3 µg/L atingindo uma taxa de cerca de 40%. Curiosamente, as concentrações afluentes encontradas por Sui *et al.* (2010) nas ETEs da China sempre estiveram acima dos 0,5 µg/L e também Trenholm *et al.* (2008) encontraram eficiências de remoção de até 65%, quando as concentrações afluentes estiveram acima dos 0,3 µg/L, sendo que não encontraram remoções quando a concentração afluente do DEET esteve abaixo deste valor, assim como Kim *et al.* (2007). Isto indica que o DEET não é removido pelo sistema biológico quando presente em baixas concentrações afluentes. Porém, a confirmação e o motivo deste fato ocorrer ainda precisa ser identificado através de estudos. Outro ponto que pode influenciar na remoção do DEET em ETEs é a idade do lodo, já que Bernhard *et al.* (2006) atribuiu uma significativa melhora na eficiência de remoção de DEET em um sistema MBR piloto, com o aumento do tempo de retenção do lodo (TRL), alcançando um valor satisfatório de remoção com o TRL igual ou maior que 32 dias.

Os retardadores de chama fosforados clorados apresentaram uma remoção média insignificante em ETEs, com remoções de 8% para o TCEP, 6% para o TCPP e 12% para o TDCP (tabela 9). Enquanto que o TiBP apresentou uma remoção média de 86%. A remoção insignificante dos retardadores de chama fosforados clorados é esperada, uma vez que eles não são biodegradáveis, e por serem compostos polares possuem uma sorção limitada em partículas (REEMTSMA *et al.*, 2008, ANDRESEN *et al.*, 2007). Entretanto, alguma remoção poderia ser atribuída ao efeito de *stripping*, uma vez que estes compostos são voláteis e já foram reportados em amostras de ar coletadas em ambientes internos e externos (REEMTSMA *et al.*, 2008) e também em amostras de precipitações na Alemanha com concentrações variando do baixo ng/L até o médio µg/L (REGNERY e PÜTTMANN, 2010b). A idade do lodo aparenta não influenciar na remoção destes compostos, já que não foram identificadas melhorias na eficiência de remoção do TCEP e TCPP com o aumento do TRL em um sistema MBR, mesmo com idades do lodo iguais à 322 dias (BERNHARD *et al.*, 2006). Para o TiBP a degradação e a sorção no lodo são atribuídos como fatores importantes na remoção em ETEs (ANDRESEN *et al.*, 2007). Todavia, mesmo sendo relativamente biodegradável, o TiBP tem sido freqüentemente encontrado no meio ambiente em função da sua

liberação contínua, através de várias fontes, e a principal é o lançamento de efluentes de ETEs (REEMTSMA *et al.*, 2008, Item 2.1.3).

Alguns compostos como o MTBT e HHCB-Lactona apresentaram valores negativos de remoção, porque, como relatado anteriormente, eles são produtos da biotransformação em sistemas de lodos ativados, do MBT e outros benzotiazóis e do HHCB (REEMTSMA *et al.*, 1995, BESTER, 2007b). Ainda que o BT seja um produto da biotransformação do MBT ele apresenta valores positivos de remoção variando de 40 a 80%, provavelmente por ser largamente biodegradado em reatores biológicos (REEMTSMA *et al.*, 1995). Além disso, Kloefer *et al.* (2005) indicaram que uma parte da eliminação do BT nas ETEs avaliadas se deu pelo fenômeno de *stripping* porque o BT é um composto volátil.

Nos estudos realizados não foram encontrados resultados avaliando a eficiência de remoção das drogas lidocaína e mirtazapina em ETEs.

### 2.2.3 Remoção de Micropoluentes Emergentes em Processos Avançados

As tecnologias de tratamento avançados de efluentes que nos últimos anos estão sendo estudadas e em alguns casos sendo aplicadas para a remoção de micropoluentes emergentes são: a ozonização, os processos oxidativos avançados (POAs), os processos de remoção com membrana e os processos de adsorção em carvão ativado. Nesta seção serão abordados os processos da ozonização, POAs e com membrana. Os processos de adsorção com carvão ativado serão abordados no item 2.3.

#### 2.2.3.1 Ozonização

O ozônio é um oxidante largamente utilizado no tratamento da água para desinfecção e oxidação, como no controle do gosto e odor, na descoloração e na eliminação de micropoluentes (VON GUTEN, 2003a; HUBER *et al.*, 2003). As reações de oxidação podem ocorrer tanto com a reação direta com o ozônio ou com radicais hidroxila ( $\text{OH}$ ) que representam o mais forte oxidante em água. Estes radicais são formados com a decomposição espontânea do ozônio e é também um oxidante muito seletivo que reage principalmente com ligações duplas, sistemas aromáticos ativados e aminas não protonadas. Em geral, grupos doadores de

elétrons (aminas e ligações duplas conjugadas) melhoram a reatividade com ozônio, enquanto que grupos receptores de elétrons (alcoóis, aldeídos, cetonas, iodo, cloro) reduzem as taxas de reação. Além disso, as cinéticas das reações diretas de ozônio dependem fortemente da especiação (ácido-base, complexação de metais). Os radicais hidroxila reagem sem seletividade com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos e as taxas de reação são basicamente limitadas pela difusão (essa reatividade não seletiva e a conseqüente perda significativa da capacidade de oxidação com compostos não-alvo é chamada de limpeza). Para tratamento de água potável os radicais hidroxila desempenham apenas um papel importante na oxidação de compostos que reagem lentamente com o ozônio (JOSS *et al.*, 2006b).

A energia para produção de ozônio necessária é de 15 a 20 kWh/kg de ozônio e custa usualmente entre 0,8 e 1,6 Euro/Kg de ozônio. Uma vez que a despesa com energia representam uma parcela significativa do custo total da ozonização (2 a 5 Euro/kg dependendo também do tamanho da planta), é esperado um custo total para o tratamento avançado do efluente com ozônio de 0,01 a 0,04 Euros/m<sup>3</sup> de esgoto, já com os investimentos e os custos operacionais incluídos. Comparando com o custo total atual do tratamento de esgoto de 0,2 a 1 Euro/m<sup>3</sup> (dependendo do tipo de tratamento), a ozonização pode ser considerada como uma solução economicamente praticável na Europa (JOSS *et al.*, 2006b).

O processo de ozonização é um processo que tem se demonstrado eficiente na remoção da grande maioria dos micropoluentes emergentes, sendo encontradas eficiências entre 90% a 99% para vários fármacos e PCPs avaliados por Ternes *et al.* (2003) e Huber *et al.* (2005), exceto para os compostos usados como contraste de raio-X, que mostraram pouca oxidação. Na tabela 10 estão apresentados resultados de eliminação reportados na literatura de alguns micropoluentes selecionados por este estudo pelo processo da ozonização. Esses valores de remoção reportados são em condições de tratamentos de esgoto, exceto os resultados da remoção dos RCPOs, onde a condição empregada foi do tratamento de água.

TABELA 10 – REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES SELECIONADOS NESTE ESTUDO ENCONTRADOS NA LITERATURA PELO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

Composto	Condição do Experimento	Remoção (%)	Fonte
Carbamazepina	ETE em escala piloto	>98%	TERNES <i>et al.</i> (2003)
Diclofenaco	ETE em escala piloto	>96%	TERNES <i>et al.</i> (2003)
Caféina	Planta real de tratamento na China	50 a 80%	SUI <i>et al.</i> (2010)
Lidocaína	Planta real de tratamento na Suíça	98%	HOLLENDER <i>et al.</i> (2009)
HHCB	ETE em escala piloto	88% a >93%	TERNES <i>et al.</i> (2003)
AHTN	ETE em escala piloto	62 a 67%	SHAAR <i>et al.</i> (2010)
HHCB-Lactona	Planta real de tratamento na Suíça	63%	HOLLENDER <i>et al.</i> (2009)
DEET	Planta real de tratamento na Suíça	62%	HOLLENDER <i>et al.</i> (2009)
TCEP	ETA	Insignificante	ANDRESEN <i>et al.</i> (2007)
TCP	ETA	Insignificante	ANDRESEN <i>et al.</i> (2007)
TDCP	ETA	Insignificante	ANDRESEN <i>et al.</i> (2007)
TiBP	ETA	40 a 67%	ANDRESEN <i>et al.</i> (2007)
BT	Planta real de tratamento na Suíça	70%	HOLLENDER <i>et al.</i> (2009)

O processo de ozonização apresentou remoções insignificantes para os RCPOs clorados TCEP, TCP e TDCP, enquanto apresentou eliminações parciais do TiBP variando de 40 a 67% (ANDRESEN *et al.*, 2007), já para os compostos como o BT, o DEET, o AHTN e o HHCB-L foram encontradas remoções parciais pelo processo da ozonização, alcançando eficiências de remoção iguais ou inferiores a 70% (HOLLENDER *et al.*, 2009; SCHAAR *et al.*, 2010). Para a cafeína foram reportadas eficiências de remoção pela ozonização variando de 50 a 80% (SUI *et al.*, 2010). Enquanto que para outros compostos como a carbamazepina, o diclofenaco, a lidocaína e o HHCB foram relatadas eficiências de remoção superiores a 90% (TERNES *et al.*, 2003; HOLLENDER *et al.*, 2009). Não foram encontrados resultados que avaliassem a eficiência de remoção pelo processo de ozonização dos micropoluentes mirtazapina e MTBT.

Uma vez que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente tratado (tipicamente entre 15 e 50 mg/L) é significativamente maior do que os equivalentes de oxidação necessários para a remoção de micropoluentes emergentes, a ozonização irá alcançar apenas uma oxidação parcial da carga orgânica do efluente e conduz, portanto, a produtos orgânicos da oxidação. Os radicais hidroxilas por serem oxidantes não-seletivos produzem ainda uma maior diversidade de produtos orgânicos da oxidação. A mineralização completa através do aumento da dosagem de ozônio não é economicamente interessante e leva a uma quantidade indesejada de subprodutos inorgânicos, como os bromatos (VON GUNTEN, 2003b).

Apenas um conhecimento limitado é disponível para prever a variação, quantidade e toxicidade dos produtos da oxidação dos efluentes da ozonização de esgotos. Antes da aplicação em larga escala do ozônio para a remoção de micropoluentes em efluentes tratados de ETEs, são necessários estudos da formação de produtos da oxidação, bem como uma avaliação da toxicidade do efluente tratado por ozônio (JOSS *et al.*, 2006b).

Aldeídos, cetonas, ceto aldeídos, ácidos carboxílicos, cetoácidos, hidróxi ácidos, alcoóis e ésteres estão entre os produtos da oxidação reportados. A introdução destes grupos em substituição às moléculas orgânicas persistentes, explica o aumento de substrato disponível para a degradação biológica, que é ocasionado pelas reações químicas parciais de oxidação. Tanto para a aplicação em tratamento de água, quanto para a melhoria da qualidade do esgoto, a passagem pelo solo, a filtração lenta ou de leito móvel com areia podem ser necessárias após a etapa de ozonização, a fim de atender os limites de lançamento da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) dos efluentes (JOSS *et al.*, 2006b).

#### 2.2.3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos que objetivam a formação dos altamente reativos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) são geralmente chamados de processos oxidativos avançados (POAs). A combinação de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  são os mais utilizados POAs para formação de radicais hidroxila. Uma vez que os radicais hidroxila não são muito seletivos quando reagem, durante os POAs uma parte significativa da oxidação equivalente é perdida em compostos não-alvos presentes na matriz. Por conseqüência ocorre uma perda significativa da eficiência da reação de oxidação dos micropoluentes emergentes. Nos POAs, assim como na ozonização, apenas a oxidação parcial dos compostos alvo é alcançada. Com isso também é necessário, neste caso, uma avaliação da toxicidade e uma caracterização da formação de subprodutos, a fim de avaliar as adequações e necessidades do uso de cada tipo de tratamento com POA para a melhoria da qualidade do efluente tratado biologicamente. De acordo com Buffle *et al.* (2004) é esperado que a formação de subprodutos inorgânicos (por exemplo bromatos) seja correlacionado com o aumento da formação de radicais hidroxila. Além disso, como a maioria dos micropoluentes emergentes reage diretamente com o ozônio, pode-se esperar que o

aumento de reações através do radical hidroxila, ocasionadas pelo uso de POAs ao invés da ozonização, também aumente a formação de subprodutos, e conseqüentemente diminua o efeito de redução da toxicidade do efluente. Porém, mais estudos (toxicidade) são necessários para confirmar a expectativa de que a ozonização alcança melhores qualidades de efluentes tratados do que os POAs (JOSS *et al.*, 2006b).

O amplo uso do  $O_3/H_2O_2$  no tratamento de água acontece devido à facilidade de aprimoramento das instalações existentes de ozonização, com a adição do peróxido de hidrogênio. No tratamento de esgoto a matéria orgânica existente no efluente, por exemplo, moléculas de fenol presentes na matéria orgânica, catalisa a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio à níveis comparáveis mesmo sem adição de  $H_2O_2$ , tendendo a fazer da ozonização por si só um processo POA. Portanto, os ganhos adicionais com a adição de  $H_2O_2$  são muito limitados, e provavelmente não compensam seus custos. E mais, devido sua reatividade não seletiva, um aumento de reações mediadas pelos radicais hidroxila em relação à reação direta com ozônio implica sempre em uma perda de especificidade, levando a um espectro mais amplo de subprodutos indesejados (JOSS *et al.*, 2006b).

Basicamente a combinação da radiação ultravioleta (UV) com o  $H_2O_2$  deverá produzir resultados comparáveis a  $O_3/H_2O_2$ . Portanto, é esperado que a comparação de custos das duas alternativas seja decisiva para a escolha ideal, e isto pode variar conforme a situação local. Os radicais hidroxila também podem ser gerados com  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , conhecida como reagente de Fenton. Os resultados em escala de laboratório mostraram um baixo alcance na remoção de micropoluentes emergentes, mesmo sob condições usadas no tratamento de água, onde se tem uma baixa DQO e alcalinidade. Os baixos resultados de remoção encontrados ocorreram principalmente pela baixa eficiência de formação de radicais hidroxila sob pH neutro, porque com valores de pH maiores que 3 o ferro, que atua como catalisador da reação de decomposição do  $H_2O_2$ , é precipitado como hidróxido de ferro sem auxiliar na formação dos radicais hidroxila. Portanto, o reagente de Fenton não é apropriado para a remoção de micropoluentes em efluentes tratados que estejam com o pH nos valores normalmente encontrados. Uma boa remoção pode ser vista em condições ácidas (pH 3), mas essa condição é de pouco interesse para aplicação prática em uma ETE (JOSS *et al.*, 2006b).

### 2.2.3.3 Filtração por Membranas

A nanofiltração (NF) e a osmose reversa (OR) são processos de filtração por membranas que permitem uma retenção de micropoluentes através de uma peneira molecular. Resultados encontrados na literatura demonstram que estas técnicas podem remover com bastante eficiência a grande maioria dos micropoluentes emergentes, como a carbamazepina e o diclofenaco, sendo encontradas concentrações remanescentes destes micropoluentes usualmente abaixo do limite de quantificação. Para compostos como o DEET e o TCEP são identificadas concentrações superiores ao limite de quantificação, porém, as eficiências de remoção reportadas foram superiores a 95% para estes dois compostos (SNYDER *et al.*, 2007).

Contudo, os resultados utilizando estas técnicas com membranas de NF e OR em esgotos tratados ainda são escassos. E é esperado que estes processos não sejam economicamente competitivos com outros processos avançados. A desalinização de água do mar é um exemplo para aplicação em larga escala de osmose reversa, mesmo sendo continuamente otimizada nos últimos anos, estas técnicas ainda possuem uma exigência de energia de pelo menos 2 kWh/m<sup>3</sup> e custos de 0,4 Euros/m<sup>3</sup> (BUSCH e MICKOLS, 2004). A pressão osmótica imposta pela salinidade da água do mar (20 a 30 bar, em comparação a pressão de operação na osmose reversa de 50 a 60 bar imposta durante a dessalinização) corresponde a uma exigência de potência teórica (ou seja, desprezando as perdas e os efeitos da membrana) de 0,6 a 0,9 Kwh/m<sup>3</sup>. Já a salinidade dos esgotos domésticos normalmente provoca poucos bares de pressão osmótica. Para estas aplicações pressões de 5 a 20 bares seriam praticáveis. Portanto, os custos totais para largas escalas otimizadas também é esperado que estejam sensivelmente abaixo dos 0,4 Euros/m<sup>3</sup>. Entretanto, este preço não leva em conta a disposição do retentato que contém todos os contaminantes e possui normalmente um volume de 10 a 25% do volume da água tratada. Por isso, sua disposição implica em custos significantes que também devem fazer parte das previsões de custos. Como a maioria dos micropoluentes emergentes são parcialmente removidos no tratamento biológico com lodos ativados, a recirculação do retentato na unidade biológica é uma interessante opção, porém, isto ocasionaria em uma grande acumulação de íons

bivalentes como o cálcio, que causam produtos de precipitação, criando distúrbios no processo de filtração (JOSS *et al.*, 2006b).

## 2.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

### 2.3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é definido como uma forma de carvão com estrutura altamente porosa, que proporciona uma grande área superficial. É um material quimicamente inerte, e suas propriedades dependem da matéria-prima, do processo e do tempo de ativação utilizados, além da forma final do carvão. Existem duas formas principais de carvão ativado: a pulverizada (em pó) e a granulada, com as suas distintas aplicações (CALGON, 2011).

O carvão ativado pode ser fabricado a partir de uma vasta variedade de materiais, sendo necessário apenas que a matéria-prima contenha alta porcentagem de carbono. Os precursores utilizados na fabricação do carvão podem ser de origem vegetal (como madeira, turfa, sementes, cascas de coco e nozes), animal (como ossos de animais) ou mineral (como petróleo, carvões minerais, plástico, pneus, lignita e material betuminoso). O tipo de matéria-prima e o método de ativação são fatores de grande importância na preparação do carvão ativado com relação à formação de sua estrutura porosa e à sua capacidade de adsorção. A ativação de carbono envolve essencialmente dois processos: ativação térmica ou física e ativação química. (CALGON, 2011).

A ativação térmica ou física é o mais difundido dentre os processos conhecidos de preparação do carvão ativado. Nesse caso, promove-se uma decomposição da matéria carbonácea por meio do aquecimento lento do material em fornos sob condições anaeróbias controladas. Essa ausência de oxigênio assegura que o carvão não queime e se transforme num material orgânico poroso. Após aquecimento, o produto é ativado, por exposição a uma mistura de vapor sob temperatura entre 900 e 1100°C, onde a difusão completa desse vapor em toda a massa do carvão é um fator importante. A estrutura resultante dos poros será decorrente da quantidade de vapor e da temperatura empregada. Este processo de ativação gera microporos bem adaptados para a adsorção de compostos orgânicos

e/ou minerais em fases líquida e gasosa. (MASSCHELEIN, 1992; KAWAMURA, 2000; CALGON, 2011).

Outro processo de ativação, menos freqüente, é o químico. Este consiste na desidratação inicial do material carbonáceo por meio de produtos como cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) ou ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) a uma temperatura entre 400 e 500°C e posterior ativação na ausência de ar, com temperatura no intervalo de 500 a 700°C. Este processo de ativação gera poros mais abertos, adequados a adsorção de moléculas grandes (MASSCHELEIN, 1992; CALGON, 2011).

As propriedades físicas do carvão ativado incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo, número de melação, índice de azul de metileno, resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, conteúdo de cinzas, tamanho das partículas, entre outras.

A determinação da área superficial baseia-se na quantificação do adsorvato necessário para recobrir o adsorvente com uma monocamada. A forma mais conhecida de calcular essa área superficial é por meio da equação da isoterma de adsorção do nitrogênio ( $N_2$ ), sugerida por Brunauer, Emmett e Teller. Esta é conhecida como área superficial BET e expressa em  $m^2/g$ . Em geral, os carvões ativados apresentam uma superfície interna entre 500 e 1500  $m^2/g$  (MASSCHLEIN, 1992; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

Quanto aos poros dos carvões, estes são classificados de acordo com o tamanho do seu diâmetro médio, como apresentado no quadro 6.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>
Microporo	< 2
Mesoporo	2 – 50
Macroporo	>50

QUADRO 6 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS PARA CARVÕES ATIVADOS

FONTE: ADAPTADO de BANSAL e GOYAL (2005).

A determinação do volume de poros pode ser feita por meio de adsorção de adsorvatos em fase líquida, como, por exemplo, o iodo e o azul de metileno. O azul de metileno vem sendo utilizado como um parâmetro para expressar a mesoporidade do carvão ativado, enquanto o número de iodo para a

microporosidade. Já para o caso de poros maiores, o ideal a ser feito é uma análise colorimétrica comparativa, dispondo-se de um adsorvato padrão número molar conhecido.

Quanto à estrutura, os poros são conhecidos como cilíndricos, por exemplo, carvão ativado obtido da casca de coco, e cônicos, obtidos do carvão mineral. Os poros cônicos são os mais eficientes, pois adsorvem grandes e pequenas moléculas, simultaneamente. Os poros cilíndricos, devido à possibilidade de serem obstruídos por moléculas grandes e partículas coloidais na sua entrada, são pouco efetivos (MASSCHELEIN, 1992). Na figura 5 é apresentado o esquema da estrutura dos poros do carvão ativado.



FIGURA 5 – ESQUEMA DA ESTRUTURA DOS POROS DO CARVÃO ATIVADO

FONTE: ACTIVBRAS, 2010.

Com relação às propriedades químicas do carvão ativado, estas dependem da presença ou não de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície. A caracterização das propriedades químicas da superfície é um indicador chave para o desempenho da remoção de contaminantes da água. Os grupos com oxigênio na superfície do carvão são os que mais influenciam nas características da superfície e no comportamento de adsorção do carvão ativado (MORENO-CASTILLA, 2004; RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SÁBIO, 1998).

### 2.3.2 Aspectos Gerais Sobre o Fenômeno de Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico espontâneo no qual o componente da fase fluída (adsorvato), gasosa ou líquida, é transferido para a superfície da fase sólida (adsorvente). Simultaneamente, ocorre a sua reação inversa denominada dessorção. A migração deste componente de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Quando as taxas de adsorção e dessorção se igualam é estabelecido o equilíbrio da adsorção e a acumulação do adsorvato é interrompida, já que a dessorção pode ser causada, por exemplo, por interações causadas por outros compostos ou por uma diminuição na concentração do adsorvato efluente (SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. Na adsorção física, as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) atuam entre o composto que compõe o adsorvente e a substância a ser adsorvida. Nesse caso, o processo encontra-se na faixa de difusão controlada em que não existe energia de ativação, mas as forças eletrostáticas podem interferir. Com relação à quimiosorção, as forças predominantes são as eletrostáticas (interações de polarização, dipolo e quadripolo) que formam uma ligação química unindo o adsorvente e o adsorvato, sendo capaz de modificar a estrutura molecular existente (MASSCHELEIN, 1992).

O processo químico resulta em uma grande energia de ativação, além de apresentar baixa reversibilidade. A reversibilidade é um aspecto importante a ser considerado no momento em que se pretende escolher o tipo de carvão a ser usado, em pó ou granular. Isso se deve ao fato de que quanto mais baixa a reversibilidade, mais vantajosa será o uso de carvões em pó, pois os carvões granulares são, usualmente, submetidos a processo de regeneração durante a sua vida útil. Outro aspecto que deve ser ressaltado sobre esse assunto é que na adsorção física existe a possibilidade da formação de camadas moleculares sobrepostas na estrutura do carvão, enquanto na adsorção química somente uma camada molecular é possível de ser adsorvida (monocamada). As principais diferenças entre adsorção física e química estão apresentadas no quadro 7.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Causada por Forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferências de elétrons	Há transferências de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 kcal.mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção = 10 – 200 kcal.mol <sup>-1</sup>
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo a temperatura de adsorção	A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

QUADRO 7 – PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

FONTE: YUNES (1998).

Conforme Schmidt-Traub (2005) o processo de adsorção ocorre através dos seguintes estágios:

- Transporte do adsorvato do seio da solução líquida até a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
- Transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- Transporte do adsorvato nos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);
- Adsorção do adsorvato em um sítio ativo disponível do adsorvente.

### 2.3.3 Utilização do Carvão Ativado no Tratamento de Esgoto

Com uma alta área superficial, o carvão ativado é um dos melhores adsorventes para a remoção de vários contaminantes e pode ser utilizado para a purificação de efluentes em qualquer parte do tratamento. Tipicamente a adsorção com carvão ativado é utilizada em tratamento de efluentes como um processo avançado após os tratamentos secundário e terciário para aumentar a qualidade do efluente final. Entretanto, o carvão ativado também pode ser utilizado como uma etapa de pré-tratamento à etapa biológica, ou até mesmo ser adicionado ao reator

biológico ambos para prevenir a inibição dos microrganismos pela presença de certos componentes do efluente (XING *et al.*, 2008).

A adsorção em carvão ativado visa fundamentalmente a eliminação de materiais orgânicos solúveis não biodegradáveis, cujos sistemas ditos convencionais não possuem capacidade de remover. Estas substâncias são chamadas na literatura de compostos refratários ou recalcitrantes e são passíveis de serem adsorvidas na superfície dos poros das partículas de carvão. A adsorção em carvão ativado tem sido amplamente aplicada na remoção destes contaminantes orgânicos mesmo em baixas concentrações (XING *et al.*, 2008; MANCUSO, 2003).

Asano (2007) enfatiza o emprego da adsorção com carvão ativado no tratamento de esgotos para remoção de micropoluentes. Observa-se deficiências na adsorção de substâncias orgânicas polares de baixo peso molecular. Abaixo estão relacionados alguns grupos de compostos orgânicos, com exemplos, que o processo de adsorção por carvão ativado tem demonstrado eficácia na remoção:

- a) solventes aromáticos: benzeno, tolueno e nitro benzenos;
- b) aromáticos clorados: PCBs e clorofenóis;
- c) aromáticos polinucleares: acenafteno, benzopirenos;
- d) agrotóxicos: DDT, aldrin, clordano e atrazina;
- e) halogêneos não aromáticos: tetracloreto de carbono, cloro-alkil, eters, diclorometano, cloreto de vinila, tricloetano, clorofórmio, bromofórmio e cloroaminas;
- f) hidrocarbonetos com alto peso molecular: corantes, gasolina, amina e húmicos.

Lee *et al.* (2009) definiu algumas estratégias a serem empregadas para a maximização da remoção de micropoluentes usando a adsorção com carvão ativado, visando o reuso potável de água, baseados nos entendimentos aceitos dos mecanismos que controlam o processo de adsorção como:

- Selecionar o carvão com a maior capacidade de adsorção para os compostos de interesse, através de teste de bancada ou ensaio piloto;
- Utilizar o Carvão Ativado Granulado (CAG) para aplicações que requerem uma remoção contínua, porque o CAG permite um uso mais efetivo da capacidade de adsorção do carvão, aliado ao fato que pode ser regenerado;

- No caso do uso do CAP pode-se alterar a eficiência de remoção aumentando a dosagem e/ou o tempo de contato, porém, o aumento da dosagem de carvão afeta diretamente o custo de operação do processo;
- Fazer monitoramento do efluente a fim de otimizar a dosagem do CAP;
- Utilizar a adsorção por carvão ativado após processos que reduzem a concentração de carbono orgânico total no efluente e assim minimizando o impacto negativo da competição pela adsorção.

Já Zwickenpflug *et al.* (2010) sugerem que para aplicações em tratamentos de esgotos é preferível a utilização do CAP em relação ao CAG. Isto se deve ao fato de que nas dosagens de CAP necessárias para remoção de micropoluentes, o consumo de carvão necessário para uma mesma eficiência de remoção são significativamente mais baixos que no uso do CAG. Outra vantagem do tratamento com CAP é a adição constante de produtos virgens ou não carregados durante o tratamento (SNYDER *et al.*, 2007). Além disso, o CAP também permite uma maior flexibilidade operacional, por exemplo, com variação da dosagem do carvão ativado conforme as necessidades operacionais da planta (SNYDER *et al.*, 2007, ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010)

Assim, como outros sistemas de tratamento avançado de efluentes, os processos de tratamento com carvão ativado não são 100% eficazes e alguns compostos ainda podem ser encontrados nos efluentes após o tratamento (SNYDER *et al.*, 2007; BUNDY *et al.*, 2007). Alguns parâmetros importantes que influenciam na eficiência de remoção de micropoluentes por carvão ativado são o tipo de carvão, a solubilidade do contaminante, tempo de contato e competição com matéria orgânica natural (KIM *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2009).

#### 2.3.4 Opções de Uso do CAP na Remoção de Micropoluentes Emergentes

Os métodos mais comuns do uso do CAP como tratamento avançado de esgoto são aqueles através da dosagem a jusante do tratamento biológico, porém, o CAP também pode ser dosado diretamente no reator biológico. Em ambas as opções é necessária uma remoção do CAP carregado do efluente. Normalmente o CAP é retirado pelos processos de sedimentação e/ou filtração, sendo preferencialmente adicionado agentes coagulantes e floculantes para garantir uma

boa separação do CAP. O uso de coagulantes e floculantes não contribuem significativamente com a remoção dos micropoluentes, porém, desempenham um papel importante na separação do CAP carregado e na remoção de outros elementos como a COD e o Fósforo (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

A seguir são apresentadas as principais configurações possíveis de aplicação do CAP.

#### 2.3.4.1 Tratamento com CAP a Jusante do Tratamento Biológico Convencional

Conforme a figura 6, o CAP virgem é dosado em um reator de adsorção separado que possui o objetivo de manter um tempo de contato suficiente entre o carvão ativado e os efluentes para que ocorra adsorção dos micropoluentes. O tempo de contato necessário é de 15 a 30 minutos, no qual o equilíbrio da reação é praticamente alcançado (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

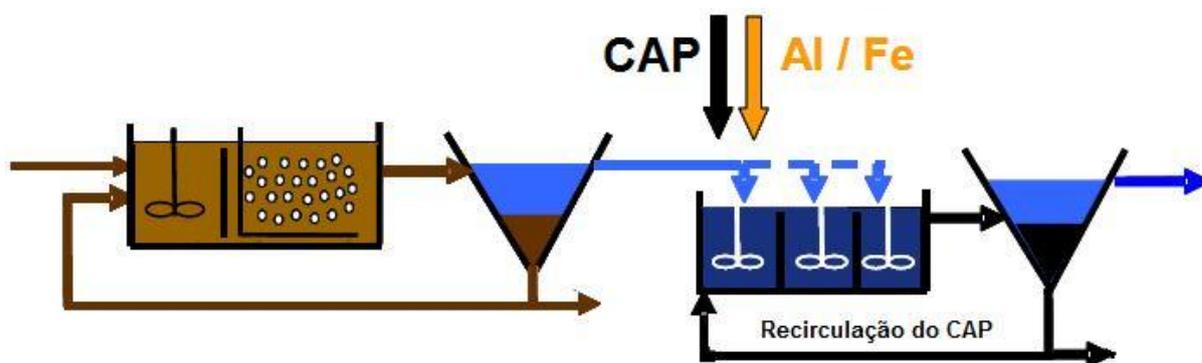


FIGURA 6 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COM CAP A JUSANTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONVENCIONAL

FONTE: ADAPTADO DE ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010

Em seguida o carvão ativado carregado é separado do esgoto, através dos processos de sedimentação e/ou filtração, e recirculado novamente para o reator de contato, a fim de um melhor aproveitamento da capacidade adsortiva do carvão. O carvão ativado em excesso é retirado e encaminhado para uma destinação final adequada. É sugerido por Metzger e Kapp (2008) um tempo de residência do carvão ativado no processo de adsorção por um período entre 10 e 15 dias, enquanto que Zwickenpflug *et al.*, (2010) estabeleceram como necessário um tempo de residência



encaminhado para uma destinação final adequada (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

Deve-se levar em conta que o reaproveitamento do carvão ativado no tratamento biológico pode inviabilizar algumas formas de destinação final do lodo de esgoto, como a reciclagem agrícola. Sendo que o reaproveitamento do carvão ativado na etapa biológica não afeta a destinação do lodo quando é empregada a incineração como forma de destino final. Outra preocupação com relação ao lodo biológico contendo CAP carregado seria se ocorresse uma dessorção dos micropoluentes durante a digestão anaeróbia devido as condições que são empregadas neste processo como as temperaturas elevadas e as variações de pH. Porém, estudos realizados mostraram que não ocorreu nenhum efeito de dessorção de micropoluentes (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

#### 2.3.4.3 Dosagem de CAP Diretamente no Tratamento Biológico

Nesta opção o CAP virgem é dosado diretamente no tratamento biológico (Figura 8), sendo evitados custos elevados com instalações, apenas os necessários para a implantação de sistemas de armazenamento e de dosagem do CAP.

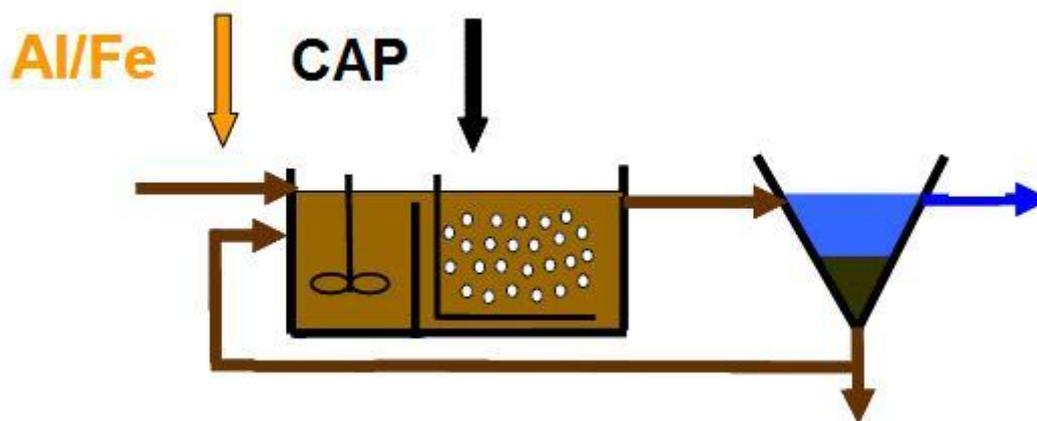


FIGURA 8 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COM CAP COM DOSAGEM DIRETAMENTE NO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONVENCIONAL

FONTE: ADAPTADO DE ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010

Contudo, neste caso, os micropoluentes encontram uma maior competição pelos sítios adsortivos do carvão, pois compostos não-alvo como a carga orgânica

estão presentes em maior concentração no reator biológico do que no efluente tratado biologicamente. Nesse caso é necessária, portanto, uma dosagem mais elevada de carvão para compensar esta competição (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

#### 2.3.4.4 Efeitos no Tratamento de Esgotos Causados pelo Uso do CAP

O uso do CAP como tratamento avançado de esgoto, além da remoção dos micropoluentes emergentes, traz outros benefícios ao tratamento como a redução da COD, alcançando melhores resultados com o reaproveitamento do CAP na etapa biológica, com aumentos de eficiência de até 52% da remoção do COD com uma dosagem de 20 mg/L de CAP (METZGER e KAPP, 2008) e de 48% com 15 mg/L de CAP (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010). Estes resultados foram alcançados pelos efeitos combinados dos agentes coagulantes, que removem preferencialmente a fração das moléculas maiores, como polissacarídeos e substâncias húmicas com maior peso molecular, com os efeitos do CAP, que é responsável pela adsorção da parcela de moléculas menores do efluente, como substâncias húmicas de baixo peso molecular e substâncias neutras, ou seja, o CAP e os coagulantes são responsáveis pela remoção da COD na mesma ordem de grandeza (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

Outros efeitos positivos reportados pela realização do tratamento com CAP em relação à adoção de apenas o tratamento biológico são a remoção de fósforo (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010) e um efeito sutil de higienização do esgoto, alcançando valores de redução de até um “nível de log” (METZGER e KAPP, 2008). Além disso, o uso do CAP no tratamento biológico, virgem ou reaproveitado da etapa de adsorção, melhora a sedimentação do lodo biológico, tanto pela ação do CAP como pela dos coagulantes, porém, ocasiona uma produção de lodo na ordem de 15 a 20% maior (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

#### 2.3.5 Remoção de Micropoluentes Emergentes com Uso do CAP

A remoção eficiente dos micropoluentes orgânicos emergentes com o uso do CAP irá depender de parâmetros relacionados com as propriedades dos solutos (carga, hidrofobicidade, tamanho), as propriedades do sorvente (estrutura dos poros,

química da superfície dos poros) e assim como a composição da matriz (por exemplo a carga orgânica). Interações hidrofóbicas são o mecanismo principal de remoção destes compostos, pois a maioria dos compostos apolares são os melhores candidatos para a remoção com carvão ativado. Para compostos polares, outros mecanismos também podem permitir a adsorção, mas a previsão não é favorável. Pode ser esperado que substâncias neutras e caracterizadas com o  $\log K_{OW}$  maiores do que 2 devem ser removidos eficientemente, enquanto que substâncias com cargas nos pH entre 7 e 8 ou com valores de  $\log K_{OW}$  inferiores a 2 devem ser menos adsorvidas pelo carvão ativado (VON GUTEN *et al.*, 2006).

As principais variantes operacionais encontradas no tratamento com o CAP são o tempo de tratamento, que é o tempo em que o meio líquido e o carvão ativado estão em contato entre si, a capacidade de adsorção do carvão ativado e a dosagem do produto. Em relação ao tempo de tratamento e a dosagem do CAP é relativamente fácil de estabelecer uma escala de comparação entre os sistemas, ao contrário da capacidade de adsorção, porque esta pode apresentar uma significativa diferença de resultados, devido aos tipos de carvões utilizados e as matrizes utilizadas serem diferentes. A matriz da água é particularmente importante porque os compostos competem pelos mesmos sítios adsorptivos. Estudos de adsorção com soluções preparadas com um único soluto em água destilada ou deionizada fornecem um limite superior da capacidade de adsorção de um composto. A presença de outros compostos, em particular a de matéria orgânica, podem reduzir significativamente a eficiência de remoção. Estes efeitos podem ser particularmente muito importantes quando se trata de tratamento de esgoto, porque as concentrações de matéria orgânica adsorvíveis no esgoto estão em uma ordem de magnitude muito maior que a dos micropoluentes emergentes. Estudos de bancada e pilotos em menores escalas podem apresentar uma boa previsão do comportamento de uma planta em escala real. Para isso são necessárias que a matriz, a configuração do sistema de tratamento e as condições operacionais sejam as mais similares possíveis as encontradas na escala real (LEE *et al.*, 2009).

Existem muitos estudos na literatura a respeito da remoção de micropoluentes emergentes pelo processo de carvão ativado, seja através do uso CAP ou do CAG, porém, estes estudos são muito escassos quando se trata do uso como matriz os efluentes de ETEs. Na sua grande maioria são utilizadas como

matrizes águas superficiais, águas tratadas para abastecimento público e até águas puras com somente os solutos de interesse (WESTERHOFF *et al.*, 2005; SNYDER *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007; BUNDY *et al.*, 2007; VIENO *et al.*, 2007; VERLIEFDE *et al.*, 2007, NOWOTNY *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

Westerhoff *et al.* (2005) estudaram a remoção de 62 compostos dentre eles perturbadores endócrinos (EDCs) e PPCPs de 4 fontes de águas superficiais dos EUA através do tratamento com CAP. Foram fortificadas as amostras com a injeção de 10 a 250 ng/L destes micropoluentes nas matrizes de trabalho. As dosagens trabalhadas de CAP foram de 1, 5 e 20 mg/L e os tempos de contato foram de 1, 4 e 24 horas. O autor constatou que, quando aumentado a dosagem de CAP, o tempo de contato do tratamento passou a ser menos significativo e ocorreu uma melhora na eficiência de remoção dos contaminantes de interesse. Para dosagens de 20 mg/L de CAP ocorreu uma remoção superior a 80% de todos os micropoluentes avaliados pelos autores. Na tabela 11 estão apresentados os principais resultados encontrados pelos autores.

**TABELA 11 – USO DO CAP PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES DE ÁGUAS SUPERFICIAIS COM TEMPO DE CONTATO DE 4 HORAS**

Autores	WESTERHOFF <i>et al.</i> , 2005			SNYDER <i>et al.</i> , 2007	
	1 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L	35 mg/L
<b>Remoção de carbamazepina</b>		74%		38%	96%
<b>Remoção de diclofenaco</b>	0%	44%	92%	0%	85%
<b>Remoção de cafeína</b>		70%		42%	95%
<b>Remoção de HHCB</b>		56%		55%	
<b>Remoção de DEET</b>	21%	73%	98%	18%	95%
<b>Remoção de TCEP</b>	14%	69%	90%	16%	92%

Os autores também buscaram avaliar a interferência da presença de matéria orgânica na água, em relação à eficiência de remoção do composto 17 $\beta$ -Estradiol, no processo de tratamento com CAP. Para isso foi trabalhado com duas matrizes diferentes, uma com água pura sem a presença de carbono orgânico dissolvido (COD) e outra água superficial que possuía uma concentração de 3,5 mg/L de COD. Para uma dosagem de 1 mg/L de CAP obteve-se uma remoção de 17  $\beta$ -Estradiol aproximadamente 45% menor para água superficial do que para as matrizes com a ausência de Matéria Orgânica.

Snyder *et al.* (2007) avaliaram em águas superficiais a remoção de 28 PPCPs e EDCs através do uso de dois CAPs comerciais. Foram fortificadas as matrizes com uma concentração de 100 ng/L de cada poluente alvo. O tempo de contato utilizado foi de 4 horas, para as dosagens 5 e 35 mg/L de carvão ativado. Para a dosagem de 5 mg/L a remoção média dos micropoluentes variaram de 15 a 95%. Enquanto que na dosagem de 35 mg/L foi encontrada uma remoção superior a 90% para quase todos os compostos alvo, na tabela 11 estão apresentados os principais resultados encontrados pelo o autor.

Nowotny *et al.* (2007) realizaram um estudo em bancada a fim de avaliar a eficiência de remoção de vários micropoluentes emergentes do efluente da ETE da cidade de Colônia na Alemanha, através do uso da adsorção em CAP. Para micropoluentes emergentes como a carbamazepina, o diclofenaco, HHCB, AHTN, TCPP e TDCP com uma dosagem de 10 mg/L de CAP foi possível reduzir as concentrações para valores abaixo dos 100 ng/L, enquanto que para os compostos usados como meio de contraste para raio-X foram necessárias dosagens acima da dosagem de 20 mg/L considerada economicamente viável pelo autor, para que fossem encontradas remoções satisfatórias destes compostos.

Metzger e Kapp (2008) fizeram um estudo piloto avaliando o uso de CAP como tratamento a jusante do tratamento biológico com o reaproveitamento do carvão carregado na etapa biológica. Foram realizadas duas dosagens diferentes de CAP de 10 e 20 mg/L, além das adições de 3 mg/L de sulfato de alumínio ( $Al_3SO_4$ ) e de 0,2 mg/L de polímero para melhorar a separação do CAP. Para uma avaliação dos resultados do tratamento com CAP em relação ao tratamento biológico, foram construídas duas linhas piloto de tratamento. A primeira linha com um sistema biológico seguido pelo tratamento a jusante com CAP e outra apenas com o sistema biológico, sendo que foram mantidos os mesmos fluxos e condições de operação nas duas linhas. Os autores avaliaram a remoção de 67 fármacos e 5 compostos que são usados como meio de contraste de raio-X, estes últimos são considerados compostos de difícil remoção pelo processo de CAP. Para a dosagem de 10 mg/L de CAP foram encontradas remoções médias de 80% para os fármacos. Para o diclofenaco foi encontrada uma remoção próxima dos 90% e para a carbamazepina uma remoção >90%, com a duplicação da dosagem os valores mudaram para uma remoção >95% do diclofenaco e para praticamente 100% da carbamazepina. Já

para os compostos usados como contraste de raio-X, com uma dosagem de 20 mg/L de CAP, foram alcançadas remoções na ordem de 90% para os compostos não-iônicos (lomeprol, loproimide, lohexol e lopamidol) enquanto que para o ácido Amidotrizoic a eficiência de remoção foi baixa na ordem dos 40%.

Os autores também avaliaram a redução dos efeitos estrogênicos do efluente após o tratamento com CAP em comparação ao sistema biológico através da avaliação com o ensaio de E-screen e de testes em peixes. Os resultados do E-screen mostraram que o tratamento biológico por si só apresentou uma redução de cerca de 80% da atividade estrogênica e com a realização do tratamento avançado com CAP a redução passou para 98,2% e 98,9 para as dosagens de 10 e 20 mg/L respectivamente. Para os testes em peixes, após os tratamentos piloto com CAP, praticamente nenhum efeito estrogênico foi observado.

Swickenpflug *et al.* (2010) buscaram avaliar em plantas piloto as diferentes configurações do tratamento com CAP. Neste estudo, assim como nos estudos realizados por Metzger e Kapp (2008) foram construídas duas linhas de tratamento operadas simultaneamente: uma linha referência onde foi mantido apenas o tratamento biológico e outra onde foram realizadas, além do tratamento biológico, diversas opções de tratamento com CAP. As configurações usadas para avaliação do tratamento com CAP foram o uso de um reator de adsorção a jusante da biologia sendo realizado ou não o reaproveitamento do carvão carregado no tratamento biológico, além da dosagem do CAP virgem diretamente no reator biológico. Em todas as opções foi utilizado uma filtração de pano para a remoção do CAP do efluente.

As configurações utilizadas por Swickenpflug *et al.* (2010) no tratamento com CAP e os resultados de remoção total alcançados por cada configuração para o diclofenaco, a carbamazepina, e de compostos que apresentaram grandes variações de remoção entre as diferentes configurações, estão apresentadas na tabela 12.

TABELA 12 – REMOÇÃO EM PORCENTAGEM DE ALGUNS FÁRMACOS E DE COMPOSTOS USADOS PARA CONTRASTE DE RAIOS-X ATRAVÉS DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DO TRATAMENTO AVANÇADO COM CAP E DO TRATAMENTO BIOLÓGICO. E A REMOÇÃO ALCANÇADA PELO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REFERÊNCIA

<b>Configurações utilizadas pela linha de tratamento com CAP</b>	<b>Dosagem de CAP (mg/L)</b>	<b>Rem. Carbamazepina</b>	<b>Rem. Diclofenaco</b>	<b>Rem. Sulfamethoxazol</b>	<b>Rem. Iopromid</b>	<b>Rem. Iohexol</b>	<b>Rem. Primidon</b>
Tratamento do efluente A com o uso do reator de adsorção a jusante do tratamento biológico sem reaproveitamento do CAP na etapa biológica	10	77%	68%	-5%	22%	6%	22%
Tratamento do efluente B com o uso do reator de adsorção a jusante do tratamento biológico com reaproveitamento do CAP na etapa biológica	10	96%	86%	51%	73%	64%	54%
Tratamento do efluente C com o uso do reator de adsorção a jusante do tratamento biológico com reaproveitamento do CAP na etapa biológica	15	97%	99%	87%	95%	89%	92%
Tratamento do efluente D com a dosagem do CAP diretamente no reator biológico	15	95%	71%	28%	59%	41%	24%
Tratamento do efluente E com a dosagem do CAP diretamente no reator biológico	30	95%	92%	38%	87%	80%	72%
<b>Configurações utilizadas pela linha de tratamento de referência sem adição de CAP</b>	<b>Dosagem CAP (mg/L)</b>	<b>Rem. Carbamazepina</b>	<b>Rem. Diclofenaco</b>	<b>Rem. Sulfamethoxazol</b>	<b>Rem. Iopromid</b>	<b>Rem. Iohexol</b>	<b>Rem. Primidon</b>
Tratamento do efluente A pelo tratamento biológico de referência	10	-5%	0%	-29%	-5%	-1%	-33%
Tratamento do efluente B pelo tratamento biológico de referência	10	11%	10%	3%	15%	4%	10%
Tratamento do efluente C pelo tratamento biológico de referência	15	15%	11%	8%	36%	15%	-15%
Tratamento do efluente D pelo tratamento biológico de referência	15	30%	11%	19%	46%	14%	-27%
Tratamento do efluente E pelo tratamento biológico de referência	30	11%	8%	11%	37%	1%	28%

Rem. – Remoção em Porcentagem

FONTE: ADAPTADO DE SWICKENPFLUG *et al.* (2010).

Os melhores resultados pelos autores foram alcançados pela dosagem de 15 mg/L a jusante do tratamento biológico com o reaproveitamento do CAP na biologia, onde foram alcançadas remoções superiores a 85% para todos os compostos avaliados, inclusive para compostos considerados de difícil remoção pelos sistemas biológicos e de tratamento com CAP. Além disso, foi constatada uma melhoria significativa na eficiência de remoção de micropoluentes e também da carga orgânica quando realizado o reaproveitamento do CAP no reator biológico. Conforme apresentado na tabela 12, foi alcançado um aumento de cerca de 20% de eficiência de remoção total da carbamazepina e do diclofenaco pela configuração com reaproveitamento do CAP no tratamento biológico na dosagem de 10 mg/L quando comparado com a mesma dosagem no tratamento sem o reaproveitamento do CAP na biologia. Também foram encontrados melhorias de remoção ainda mais significativas na ordem de 50 a 60% para os compostos considerados de difícil remoção pelo CAP como o fármaco Sulfamethaxol e os meios de contrastes de raio-X, Iohexol e Iopromid.

Os resultados também comprovaram a necessidade de uma maior dosagem de carvão, quando o CAP virgem é utilizado diretamente no tratamento biológico. Para que ocorra uma boa eficiência de remoção dos micropoluentes são necessárias dosagens de duas a três vezes maiores que as utilizadas no tratamento a jusante da etapa biológica com reaproveitamento do CAP no reator biológico.

Os diversos estudos apresentados demonstraram que o tratamento com CAP é efetivo na remoção de muitos, ou até da maioria dos micropoluentes emergentes, porém, deve-se levar em conta nos estudos em que foi utilizado como matriz águas superficiais que os resultados poderiam ter uma redução significativa na eficiência de remoção, caso fossem utilizadas como matrizes efluentes de ETEs. Este fato se deve que, usualmente, são encontradas concentrações de carga orgânica maior em efluentes do que em águas superficiais, e pelo fato de a matéria orgânica competir com os contaminantes de interesse pelos sítios adsorptivos do carvão (WESTERHOFF *et al.*, 2005; SNYDER *et al.*, 2007). Além disso, foram apontados outros fatores que podem interferir na eficácia do tratamento de micropoluentes emergentes com o CAP como: a dosagem do carvão ativado (WESTERHOFF *et al.*, 2005; SNYDER *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010), o tempo de contato (WESTERHOFF *et al.*, 2005), a

estrutura molecular e as propriedades dos contaminantes de interesse (WESTERHOFF *et al.*, 2005; VON GUTEN *et al.*, 2006; SNYDER *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010) e a configuração adotada para o tratamento de adsorção, por exemplo, o reaproveitamento ou não do CAP na etapa biológica no caso do uso do tratamento a jusante com CAP (ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

### 2.3.6 Custos do Tratamento com CAP para Remoção de Micropoluentes Emergentes

Existem algumas estimativas com relação aos custos do tratamento com CAP (Quadro 8), sendo que estes valores são baseados em dois grupos principais:

- os custos de implantação das instalações necessárias, como o reator da adsorção, o sistema de armazenamento e dosagem do CAP e o sistema de separação do CAP do efluente, sendo incluído as amortizações e os juros;
- e os custos operacionais como o consumo de CAP e agentes coagulantes, energia elétrica e com colaboradores.

Descrição	Local	Custo em Euro/m <sup>3</sup> de esgoto	Custo anual em Euro/HE	Fonte
Estimativa baseada nas experiências com tratamento de água	Não Divulgado	0,09 a 0,35	-	ALDER <i>et al.</i> (2006)
Estimativa para implantação e operação em ETEs com capacidade entre 50.000 e 100.000 HE	Alemanha	0,06 a 0,10	5,00	METZGER e KAPP (2008)
Estimativa para implantação e operação em uma ETE com capacidade de 14.400 HE	Suíça	0,32 a 0,35	56 a 64	ZWICKENPFLUG <i>et al.</i> (2010)
Estimativa para implantação e operação em uma ETE com capacidade de 590.000 HE	Suíça	0,11 a 0,15	14 a 18	ZWICKENPFLUG <i>et al.</i> (2010)
Custo real de operação e implantação do tratamento com CAP com capacidade de 145.000 HE	Alemanha	0,051	2,13	ALT e MAURITZ (2010)

QUADRO 8 – CUSTO PARA IMPLANTAÇÃO E OPERAÇÃO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ EM ETEs

HE – Habitante Equivalente

Os custos de implantação podem ser reduzidos quando for possível readaptar instalações já existentes nas ETEs, podendo assim ainda reduzir estes valores de investimentos necessários (METZGER e KAPP, 2008).

Segundo Swickenpflug *et al.* (2010) são esperados custos maiores para a implantação e operação do tratamento com CAP em plantas com menor capacidade de tratamento do que nas maiores instalações. O custo estimado encontrado pelos autores para uma ETE com capacidade de tratamento de 14.400 habitantes equivalentes (HE) varia de 0,32 a 0,36 Euro/m<sup>3</sup> de esgoto, enquanto que para uma ETE com capacidade para 590.000 HE a variação é de 0,11 a 0,15 Euro/m<sup>3</sup> de esgoto.

Alt e Mauritz (2010) apresentaram o custo real para a implantação do sistema de tratamento com CAP, com capacidade de 145.000 HE, em uma ETE localizada em Mannheim na Alemanha. Os valores encontrados foram de 0,051 Euro/m<sup>3</sup> de esgoto tratado, com um custo anual de 2,13 Euro/(HE.ano) para uma dosagem de até 20 mg/L de CAP. Segundo Joss *et al.* (2006b) os custos para o tratamento de esgoto podem variar de 0,20 a 1,00 €/m<sup>3</sup> de esgoto dependendo do tipo de tratamento adotado e com isso pode se dizer que, além do tratamento avançado com o ozônio, o tratamento com CAP torna-se uma opção viável para os padrões europeus quando se busca o aprimoramento da remoção de micropoluentes emergentes em ETEs (JOSS *et al.*, 2006b, ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

## 2.4 LEGISLAÇÃO E NORMAS AMBIENTAIS RELACIONADAS AOS MICROPOLUENTES EMERGENTES

Os micropoluentes orgânicos emergentes são compostos que apenas recentemente receberam a atenção da comunidade científica, principalmente pelo avanço tecnológico na área da analítica ambiental, permitindo que estes compostos pudessem ser quantificados em diversas matrizes ambientais em quantidades na ordem do baixo ng/L e também pela identificação de potenciais estrogênicos e toxicológicos destes contaminantes (TERNES, 2006). Foi identificado que o caminho principal de entrada da grande maioria destes micropoluentes no meio ambiente é através dos lançamentos de efluentes das ETEs (ALDER *et al.*, 2006, REEMTSMA *et al.*, 2006; BESTER, 2007a). No entanto, ainda não foram publicados instrumentos

legais, na Alemanha, no Brasil e em outros países da Europa, que estabeleçam quaisquer tipos de critérios ou limites de lançamento destes contaminantes emergentes por efluentes de ETEs. Também não existem instrumentos legais estabelecendo valores limites da presença destes contaminantes emergentes em águas naturais ou mesmo em águas para abastecimento público.

No entanto, para os próximos anos, acredita-se que alguns destes micropoluentes emergentes venham a ser incluídos em programas nacionais de monitoramento ou até mesmo que tenham seus limites e critérios de lançamento estabelecidos por instrumentos legais. Este fato seria impulsionado, pelo avanço das pesquisas que atualmente vêm avaliando a ocorrência dos micropoluentes emergentes no meio ambiente, os seus potenciais efeitos negativos a biota aquática e aos seres humanos e também o uso de técnicas para remoção destes contaminantes durante os tratamentos de água e esgoto (REEMTSMA *et al.*, 2006).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Este trabalho, de caráter experimental, foi desenvolvido em escala de bancada. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Hidroquímica do Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Gestão de Resíduos Sólidos (ISWA) da Universidade de Stuttgart.

As etapas para desenvolvimento do trabalho consistiram na determinação e análise da ocorrência de micropoluentes emergentes e de outros contaminantes nos efluentes secundários a partir de amostras coletadas nas ETEs Belém, localizada em Curitiba-PR e BÜsnau, localizada em Stuttgart na Alemanha. Após esta etapa foram selecionados os micropoluentes emergentes e os tipos de carvão ativado a serem avaliados. Na sequência foram realizados os experimentos de remoção dos contaminantes selecionados com CAP, somente para o efluente secundário da ETE BÜsnau.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO

##### 3.2.1 ETE BÜsnau (Stuttgart – Alemanha)

A ETE BÜsnau é um sistema de tratamento operado pelo ISWA na Universidade de Stuttgart. Além de ser um sistema responsável pelo tratamento de parte dos efluentes gerados nos subúrbios de Stuttgart Lauchhau na zona Norte de Vaihingen e da região da Universidade de Stuttgart em Vaihingen – Pfaffenwald, nele também são desenvolvidas diversas pesquisas e estudos na área de tratamento de esgotos.

A capacidade de tratamento das instalações é de 30 L/s e o montante anual de efluente tratado anual é de 900.000 m<sup>3</sup>, recebendo o equivalente a uma carga de aproximadamente 10.000 HE. O sistema de coleta utilizado é o combinado, que recebe esgoto e as águas pluviais da bacia. Na figura 9, é apresentado o fluxo resumido do tratamento de efluentes da ETE.

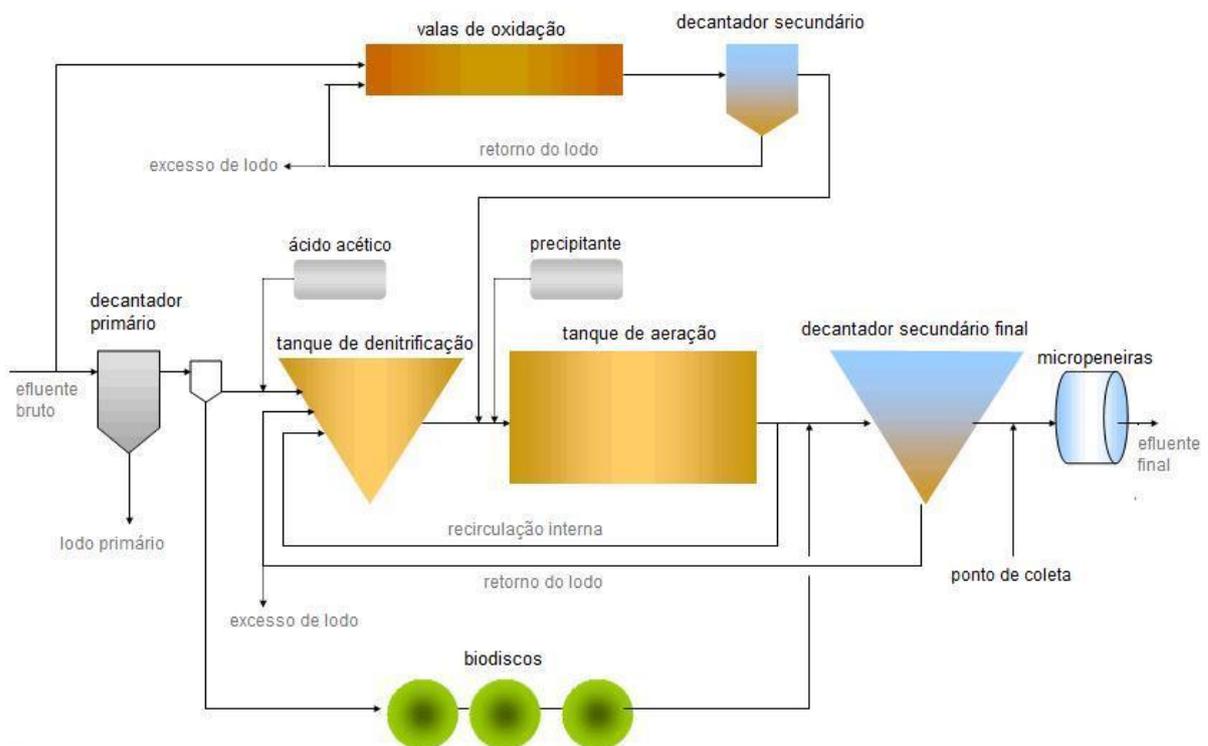


FIGURA 9 – FLUXOGRAMA RESUMIDO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO DA ETE BÜSNAU LOCALIZADA EM STUTTGART

FONTE: ADAPTADO de ISWA, 2011

Pode-se verificar que se trata de uma ETE composta de três linhas de tratamento biológico. A primeira é uma principal, onde ocorre o tratamento de cerca de 92% do volume de esgoto, sendo utilizado o sistema de tratamento por lodos ativados com nitrificação e denitrificação biológica do efluente e com uma dosagem antes do clarificador secundário de sulfato de alumínio para a remoção de fósforo. As outras duas linhas são um sistema de biodiscos, cerca de 5% do volume, e a vala de oxidação, cerca de 3% do volume, responsáveis por uma parcela muito pequena do tratamento. Além disso, o efluente da vala de oxidação é encaminhado para a entrada do tanque de aeração do sistema de lodos ativados. Após o tratamento secundário com remoção de nutrientes os efluentes são encaminhados para um tratamento terciário com micropeneiras (espessura das peneiras) antes de serem lançados no corpo receptor. Para o presente estudo, as amostras de efluentes foram coletadas na saída do decantador secundário, antes do tratamento terciário.

### 3.2.2 ETE Belém (Curitiba – PR)

A ETE Belém é um sistema de tratamento instalado no município de Curitiba, operado pela SANEPAR. Este recebe os esgotos domésticos gerados por aproximadamente 500.000 habitantes da Região Metropolitana de Curitiba. A vazão média de tratamento é de 840 L/s, sendo tratados cerca de 26,5 milhões de metros cúbicos por ano de esgoto. A ETE é servida por um sistema de coleta separador. Conforme apresentado na figura 10 a ETE não possui sistema primário de sedimentação, ao contrário da ETE Búsnau, e o sistema de tratamento secundário é de lodos ativados com aeração prolongada do tipo carrossel com remoção de nitrogênio, sendo em seguida após o tratamento secundário realizado a desinfecção do efluente com Cloro gasoso. A amostra de efluente da ETE, assim como na ETE Búsnau foi coletada na saída do decantador secundário.

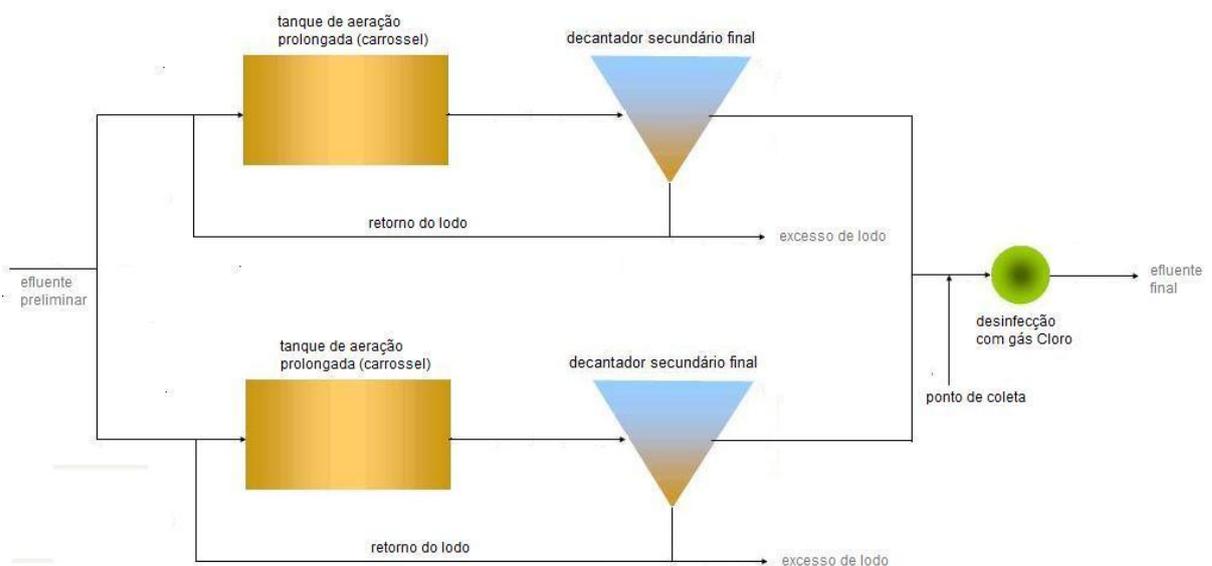


FIGURA 10 – FLUXOGRAMA RESUMIDO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO DA ETE BELÉM LOCALIZADA EM CURITIBA/BRASIL

FONTE: O autor, 2011.

### 3.3 SELEÇÃO DOS TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Para este estudo foram selecionados três tipos de carvão ativado em pó. Dois destes carvões são produtos comerciais vendidos com os nomes de Norit SAE

Super e Silcarbon TH90-I, recomendados pelos fabricantes para serem empregados no tratamento de esgoto e de água. O terceiro carvão selecionado é de uso analítico da marca Merck. Este carvão foi selecionado como referência em relação aos produtos comerciais, por ser um produto praticamente livre de impurezas e assim permitir uma comparação da eficiência dos produtos comerciais em relação a um carvão ativado mais puro. No quadro 9 estão as principais características dos carvões selecionados.

<b>Características/ propriedades</b>	<b>Carvão 1</b>	<b>Carvão 2</b>	<b>Carvão 3</b>
Nome Comercial	Norit SAE Super	Silcarbon TH90-I	Merck P.A.
Nomenclatura utilizada	Norit	Silcarbon	Merck
Número de Iodo (mg/g)	1050	1000	>890
Adsorção em Azul de Metileno (g/100g)	28	-	>14,4
Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	1150	1000	-
Diâmetro de partícula média (µm)	15	80% menor que 150 µm	90% menor que 100 µm
Fração de volume <0,7 µm	0%	-	-
Umidade	45%	<10%	<10%
Teor de Cinzas	-	<8%	<1%
pH em 5% de água	-	-	4 a 7
Densidade seca (kg/m <sup>3</sup> )	425	-	-

**QUADRO 9 – CARVÕES ATIVADOS EM PÓ UTILIZADOS NESTE ESTUDO E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES**

### 3.4 DETERMINAÇÃO DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES

Para determinação dos caminhos da ocorrência, distribuição e destino dos micropoluentes emergentes no meio ambiente, são necessários eficientes e confiáveis métodos analíticos. A realização destas análises é extremamente desafiadora devido às concentrações traço, às polaridades mistas, à instabilidade térmica e às interações complexas com as matrizes ambientais que possuem os micropoluentes orgânicos emergentes (PETROVA, 2010).

Uma abordagem padrão consagrada é a preparação da amostra seguida pela separação com o uso de técnicas de cromatografia, como as cromatografias gasosa (CG), líquida (CL) ou líquida de alta pressão/performance (HPLC). A análise qualitativa e quantitativa é realizada usando vários tipos de detectores. O detector de

espectro de massa (MS) comparado com outros detectores não específicos, como o captura de elétrons, ultravioleta e fluorescência, possui as vantagens de possuir alta seletividade, especificidade e sensibilidade. Além disso, o MS também permite o uso de compostos isótopos marcados (PETROVA, 2010). A cromatografia gasosa de espectro de massa (CG/MS) foi à técnica escolhida neste estudo para as análises dos micropoluentes orgânicos emergentes selecionados.

#### 3.4.1 Definição da Configuração dos Experimentos

Neste estudo buscou-se avaliar a eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes de uma maneira mais próxima da realidade que seria encontrada em uma ETE. Foram utilizadas duas variáveis nos experimentos para avaliar a eficiência de tratamento de cada tipo de carvão ativado: a dosagem do produto e o tempo de contato. Além disso, foi utilizado como matriz para o tratamento, o efluente da saída do decantador secundário da ETE Büsnau, coletado no dia 17 de janeiro de 2011. A amostra foi armazenada no escuro em uma sala climatizada a uma temperatura de 4°C, para evitar atividade microbiológica e com isso uma variação na concentração dos micropoluentes a serem analisados.

Para o carvão ativado foram utilizadas quatro dosagens diferentes: 5, 10, 20 e 40 mg/L. Estas dosagens foram selecionadas por serem consideradas economicamente viáveis no tratamento de efluentes até um máximo de 20 mg/L de CAP (NOWOTNY *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010). Foi também adotada a dosagem de 40 mg/L de CAP para permitir a realização de extrapolações nos resultados de remoção dos contaminantes emergentes.

Com relação ao tempo de tratamento ou de contato foram utilizados três tempos diferentes: 15, 30 e 40 minutos. O tempo de quarenta minutos também foi utilizado para uma extrapolação dos resultados, uma vez que o tempo de tratamento sugerido por Metzger e Kapp (2008) e Zwickenspflug *et al.* (2010) não ultrapassa os 30 minutos. No quadro 10 está a configuração dos experimentos desenvolvidos. Para cada experimento foi utilizado aproximadamente um litro de efluente.

Identificação do Experimento	Data do tratamento	Carvão Utilizado	Tempo de Tratamento (min.)	Dosagem (mg/L)
J1	17/01/2011	Norit	15	5
J2				10
J3				20
J4				40
J5			30	5
J6				10
J7				20
J8				40
J9			40	5
J10				10
J11	20			
J12	40			
J13	20/01/2011	Silcarbon	15	5
J14				10
J15				20
J16				40
J17		30	5	
J18			10	
J19			20	
J20			40	
J21	24/01/2011	40	5	
J22			10	
J23			20	
J24			40	
J25	24/01/2011	Merck	15	5
J26				10
J27				20
J28				40
J29	25/01/2011	30	30	5
J30				10
J31				20
J32				40
J33		40	5	
J34			10	
J35			20	
J36			40	
J37	24/01/2011	Branco não filtrado		
J38		Branco filtrado		

**QUADRO 10 – CONFIGURAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ATRAVÉS DE TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO**

Por ter sido utilizado como matriz nos experimentos o efluente real de uma ETE foi possível avaliar de forma mais precisa como o CAP se comporta na remoção dos contaminantes de interesse deste estudo, considerando a existência de outros compostos tipicamente presentes em efluentes de ETEs, que concorrerão pelos sítios adsorptivos do carvão.

### 3.4.2 Desenvolvimento dos Experimentos de Tratamento com Carvão Ativado

No tratamento avançado com CAP, o carvão é adicionado diretamente no efluente e mantido em agitação por um determinado tempo para que possa ocorrer o contato entre o carvão ativado e os contaminantes, promovendo a adsorção dos micropoluentes. O carvão em pó pode ser adicionado ao efluente basicamente de duas maneiras: diretamente como pó ao efluente ou através de uma solução em suspensão. Posteriormente, o carvão ativado em pó com os contaminantes adsorvidos deve ser retirado do efluente. O carvão pode ser removido do efluente através dos seguintes processos: filtração, decantação ou flotação.

Para este estudo a aplicação do carvão foi realizada através de solução em suspensão em água deionizada, a fim de evitar possíveis perdas de carvão durante a dosagem. Foram utilizados para promover a agitação dispositivos de agitação magnética, e o tratamento em frascos de vidro, como apresentado na figura 11, onde encontramos o efluente sendo tratado pelas diferentes concentrações de carvão ativado utilizados, da esquerda para a direita, as concentrações de 5, 10, 20 e 40 mg/L de carvão ativado, respectivamente.

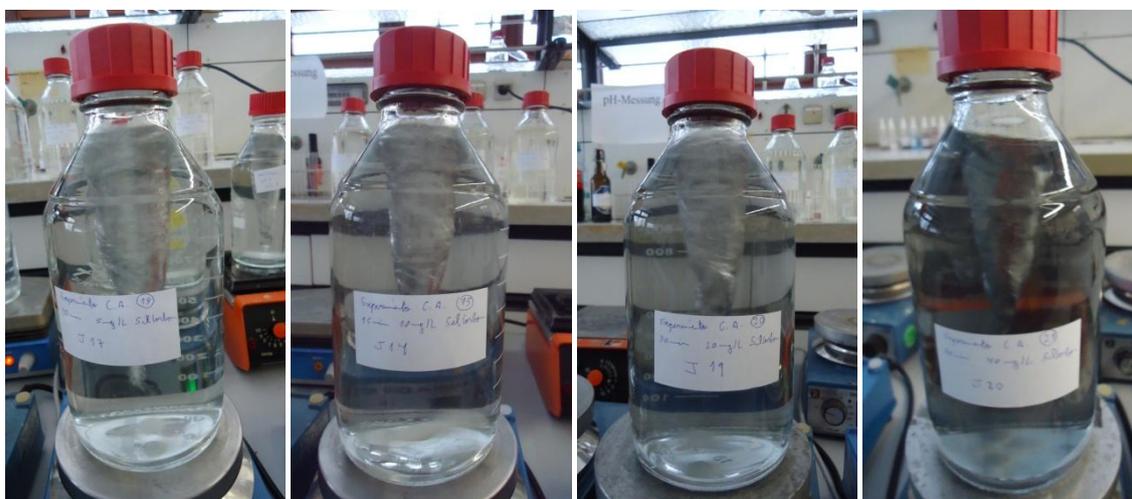


FIGURA 11 – TRATAMENTO REALIZADO NO EFLUENTE DA ETE BÚSNAU COM CARVÃO ATIVADO COM AS DOSAGENS 5, 10, 20 e 40 mg/L

FONTE: O autor (2011)

Após o tratamento, o carvão foi retirado das amostras pelo processo de filtração sob pressão, com uma pressão aproximada de 3 bar. Como material filtrante

foram utilizados filtros de nitrato de celulose com tamanho de poro de  $0,45\mu\text{m}$  fabricados pela empresa Sartorius Stedim Biotech GmbH. Na figura 12 está apresentado o sistema de filtração sob pressão utilizado para a retirada do carvão dos efluentes tratados. Na figura 13 está apresentado em detalhe o efluente com a dosagem de 40 mg/L antes e depois do processo de filtração.



FIGURA 12 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO SOB PRESSÃO UTILIZADO PARA A RETIRADA DO CARVÃO ATIVADO DO EFLUENTE

FONTE: O autor (2011)



FIGURA 13 – DETALHE DO EXPERIMENTO COM DOSAGEM DE 40 mg/L ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO

FONTE: O autor (2011)

### 3.4.3 Micropoluentes Emergentes Avaliados

Para este estudo foram selecionados 15 micropoluentes emergentes apresentados no quadro 11.

	Substâncias	Sigla	Nº CAS	Fórmula Molecular	P.M. (g/mol)	Log K <sub>ow</sub>	Solubilidade em água a 25 °C (mg/L)	pKa
Fármacos	Carbamazepina	CBZ	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,28	2,45	112	-
	Diclofenaco	DFC	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,16	4,51	2,37	4,15
	Cafeína	CAF	58-08-2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	-0,07	21.600	10,4
	Lidocaína	LID	137-58-6	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	234,4	2,44	4.100	8,01
	Mirtazapina	MTZ	85650-52-8	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	265,35	3,1	9.800	7,5
Produtos para Cuidado Pessoal (PCPs)	Galaxolide	HHCB	1222-05-5	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	258,41	5,90	1,75	-
	Galaxolidone (HHCB-Lactona)	HHCB-L	256393-37-0	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,38	4,71	8,2	-
	Tonalide	AHTN	21145-77-7	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	258,41	5,70	1,25	-
	N,N-dietil-m-toluamida	DEET	134-62-3	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	191,28	2,18	912	-
Retardadores de chama e plastificantes organofosforados (RCPOS)	tri (2-cloroetil) fosfato	TCEP	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285,49	1,44	7.000	-
	tri (2-cloro-1-metiletil) fosfato	TCPP	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327,57	2,59	1.200	-
	tri (dicloro-propil) fosfato	TDCP	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	430,91	3,65	7	-
	tri-iso-butil fosfato	TiBP	126-71-6	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266,32	3,60	16,2	-
Outros Compostos	2-(Metiltio) benzotiazol	MTBT	615-22-5	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>	181,28	3,15	125	-
	Benzotiazol	BT	95-16-9	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135,19	2,01	4.300	-

QUADRO 11 – MICROPOLUENTES EMERGENTES AVALIADOS E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

FONTE: SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 2011; DAGENAIS *et al.*, 2009

Os micropoluentes emergentes foram selecionados após avaliação preliminar de análises realizadas nos efluentes da saída do decantador secundário da ETE Búsnau do dia 11/01/2011 e da ETE Belém do dia 10/12/2010 (Tabela 14). Para a seleção consideraram-se os contaminantes identificados nos efluentes das duas ETEs e que foram quantificados, no efluente secundário na ETE Búsnau coletado no dia 17/01/2011, com uma abundância mínima que permitiu avaliar uma evolução nas suas eficiências de remoção com o aumento das dosagens de CAP. Também foram considerados os usos e os dados levantados preliminarmente na literatura destes poluentes emergentes.

#### 3.4.4 Quantificação dos Micropoluentes Emergentes

Os efluentes, após o processo de tratamento com carvão ativado, passaram por um processo de extração e de preparação para posterior quantificação por cromatografia gasosa por espectro de massa (CG/MS). Na figura 14 há um fluxo resumido com as etapas realizadas para o preparo e análise das amostras.

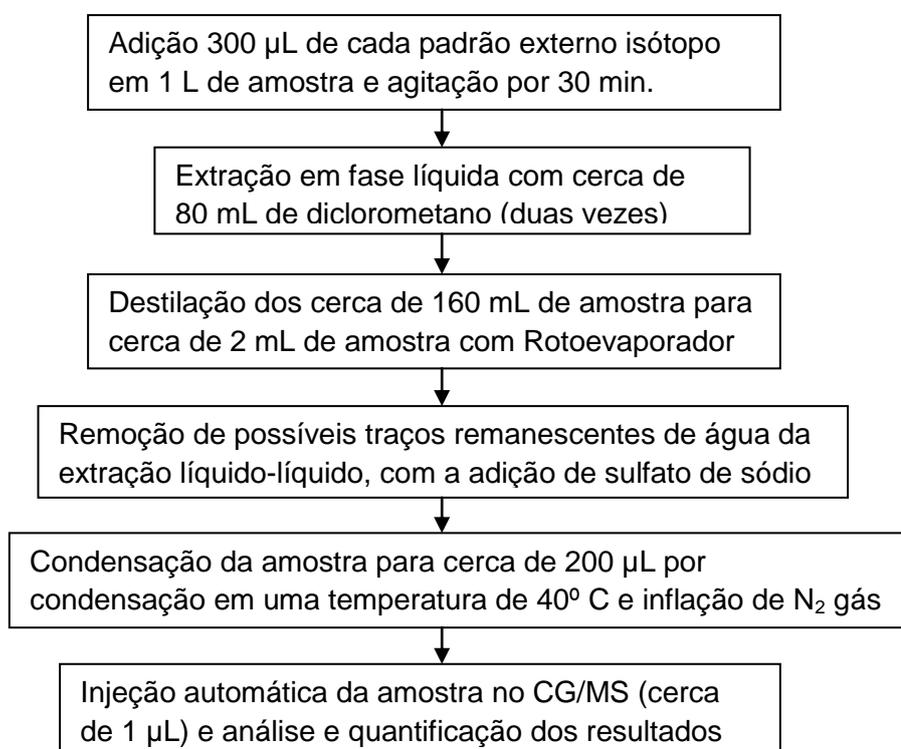


FIGURA 14 – FLUXO RESUMIDO DO MÉTODO DE PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CG/MS

FONTE: O autor (2011)

#### 3.4.4.1 Adição de Padrões Externos Isótopos Marcados

Os padrões externos isótopos marcados são soluções preparadas através de substâncias modificadas em laboratório para que tenham praticamente as mesmas propriedades físico-químicas das substâncias originais, exceto que suas massas moleculares sejam diferentes. Esta modificação é uma substituição na formulação da substância de alguns átomos por seus isótopos como, por exemplo, a substituição de átomos de hidrogênio por de deutério ou ainda átomos de carbono 12 por de carbono 13. Portanto, os padrões externos possuem o mesmo comportamento que as substâncias não modificadas durante a passagem pela coluna cromatográfica e, por consequência, o mesmo tempo de retenção. Porém, a leitura realizada pelo detector de espectro de massa será diferente devido à diferença de massa das substâncias, possibilitando assim a geração de resultados isolados do padrão externo e dos micropoluentes avaliados.

Como a adição do padrão externo é feita em concentrações conhecidas é possível calcular a concentração do contaminante de interesse através da comparação dos picos cromatográficos encontrados pelo equipamento. Por isso, a adição de padrões externos isótopos é essencial para a quantificação dos contaminantes nas amostras e também são de extrema importância para corrigir os efeitos da matriz e minimizar a incerteza que pode ocorrer durante o preparo e análise da amostra, melhorando assim a sua qualidade. Para isso, eles devem ser adicionados antes da etapa de extração de amostra. Os padrões externos utilizados neste estudo estão apresentados no quadro 12.

<b>Solução/Substância</b>	<b>Forma inicial</b>	<b>Diluídos/dissolvidos em</b>
$d^{10}$ - Fenantreno em solução perdeuterados de HAP mix	Pó	0,7798 ng/L em tolueno
$^{13}C$ – cafeína em solução	Pó	2,15 ng/L em metanol
$d^3$ – AHTN em solução perdeuterada	Solução com concentração de 100 mg/L em iso-octano (99% de pureza)	1,1 ng/L em tolueno

QUADRO 12 – LISTA DOS PADRÕES EXTERNOS UTILIZADOS

Em cada amostra de aproximadamente 1 L foram adicionadas 300  $\mu$ L de cada padrão externo através do uso de uma seringa de vidro de 1000  $\mu$ L da marca Hamilton. A seringa foi lavada com tolueno antes da adição de cada padrão externo. Na seqüência, as amostras foram misturadas por 30 minutos através de agitação magnética.

#### 3.4.4.2 Extração Líquido-Líquido

Após a adição dos padrões externos, as amostras foram encaminhadas para um processo de extração líquido-líquido onde foram utilizados como solvente o diclorometano (DCM). O DCM utilizado é para análises de resíduos de pesticidas e possui uma pureza  $\geq 99,8\%$ . A extração foi realizada com um volume aproximado de 80 mL de DCM em aproximadamente 1 L de amostra, sendo esta já possuindo a adição dos padrões externos (Figura 15). Sendo que o procedimento foi repetido pois a eficiência de cada extração é de cerca de 90%, e a repetição permite o alcance de uma eficiência de 99% aproximadamente. Ao final da extração o volume resultante é de aproximadamente 160 mL de amostra, a qual foi coletada em um balão de fundo redondo (Figura 16).



FIGURA 15 – DETALHE DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM DICLOROMETANO

FONTE: O autor (2011)



FIGURA 16 – PRODUTO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM DICLOROMETANO

FONTE: O autor (2011)

#### 3.4.4.3 Preparo da Amostra

Em seguida, cerca de 160 mL de amostra extraída foi evaporada até cerca de 2 mL, através do uso de um sistema de destilação. Esse sistema é composto de um Rotavapor RE111 equipado com um banho de água Büchi 461 fabricados pela empresa Büchi Labortechnik e bomba de vácuo da marca Vacuubrand (Figura 17).



FIGURA 17 – SISTEMA DE DESTILAÇÃO UTILIZADO PARA EVAPORAR AS AMOSTRAS EXTRAÍDAS

FONTE: O autor (2011)

A evaporação foi realizada com uso da rotação, a fim de aumentar a sua área superficial, e foram mantidos uma pressão de cerca de 500 mbar e uma

temperatura de cerca de 40°C do banho de água, com o objetivo de aumentar a taxa de evaporação. A figura 18 apresenta a amostra após a evaporação com um volume aproximado de 2 mL.



FIGURA 18 – DETALHE DA AMOSTRA EXTRAÍDA APÓS A EVAPORAÇÃO USANDO O SISTEMA DE DESTILAÇÃO

FONTE: O autor (2011)

Em seguida possíveis vestígios de água resultantes do processo de extração foram retirados da amostra através da adição de sulfato de sódio (Figura 19). Para isso foi utilizado sulfato de sódio anidro para análise de resíduos na forma granular da marca Wesel. Após este tratamento, a amostra foi transferida cuidadosamente, com o uso de uma pipeta Pasteur para um frasco de 5 mL com tampa de rosca (Figura 20), evitando que o sulfato de sódio hidratado depositado no fundo do balão fosse coletado juntamente com amostra.



FIGURA 19 – REMOÇÃO DOS VESTÍGIOS DE ÁGUA COM A ADIÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO

FONTE: O autor (2011)



FIGURA 20 – AMOSTRA TRANSFERIDA PARA O FRASCO DE 5 mL APÓS A REMOÇÃO DOS VESTÍGIOS DE ÁGUA COM SULFATO DE SÓDIO

FONTE: O autor (2011)

Finalmente, a amostra foi evaporada a um volume aproximado de 100  $\mu$ L, através do uso de evaporador da marca Barkey modelo vapo-therm base móbil IV. Foi mantido um fluxo suave de nitrogênio e uma temperatura na base cilíndrica de 40°C (Figura 21). A figura 22 apresenta a amostra antes e depois da evaporação final, na qual ela tem seu volume reduzido para cerca de 100  $\mu$ L.



FIGURA 21 – DETALHA DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO FINAL DAS AMOSTRAS  
FONTE: O autor (2011)



FIGURA 22 – AMOSTRA ANTES E DEPOIS DA EVAPORAÇÃO FINAL COM A REDUÇÃO DO VOLUME PARA APROXIMADAMENTE 100  $\mu$ L

FONTE: O autor (2011)

#### 3.4.4.4 Análise dos Micropoluentes Emergentes por CG/MS

Para a análise dos micropoluentes foi utilizado o cromatógrafo gasoso de alta resolução Agilent 6890, da empresa Agilent Technologies, equipado com a coluna da Varian VX-ms com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e com uma espessura de filme de 0,25  $\mu$ m e um injetor split/splitless. Pequenas injeções de 1  $\mu$ L da amostra foram realizadas a uma temperatura de 250 °C em um injetor de porta. O helio 5,0 (pureza  $\geq$  99,999%) da empresa Linde Gás foi usado como fase móvel em um fluxo constante de 1mL/min. Foi utilizado o seguinte programa da temperatura durante as análises:

1. 80 °C, isotérmico por 2 min.;
2. aplicada uma taxa de aquecimento de 7°C/min. até a temperatura de 180°C, mantido isotérmico por 1 min.;
3. taxa de aquecimento de 12°C/min. até 240°C;
4. taxa de aquecimento de 20°C/min. até 300°C, mantido isotérmico por 8 min.;
5. taxa de aquecimento de 20°C/min. até 320°C, mantido isotérmico por 7 min.

O tempo da corrida cromatográfica durou 40 minutos e 29 segundos e o atraso do solvente foi definido como 5 minutos. Como detector foi utilizado um espectro de massa de baixa resolução modelo Agilent 5973N, da empresa Agilent Technologies, empregando o modo de verificação completa (m/z 55-550). A

temperatura da fonte de íons foi de 230 °C, do quadripólo de 150 °C e da linha de transferência de temperatura de 280 °C. A energia de elétron foi 35 eV.

Para avaliação e quantificação dos resultados analíticos foi utilizado o software MSD ChemStationD.01.00 também da Agilent Technologies. O quadro 13 possui uma lista dos íons selecionados para a análise quantitativa de cada micropoluinte de interesse e dos padrões externos, assim como os seus respectivos tempos de retenção.

Substâncias	m/z		Tempo de Retenção (min.) ± 0,2 min.
	Íon para quantificação	Íon qualitativo	
<i>Substâncias de Interesse</i>			
HHCB	258	243/213	18,142
AHTN	258	243	18,230
HHCBL	257	272	21,833
DEET	119	190	14,049
TCEP	249	251	17,404
TCP	277	279	17,560
TIBP	99	155	12,470
TDCPP	381	383	22,800
Lidocaína	86	234	18,953
Carbamazepina	193	164	20,503 e 23,398
Cafeína	194	109	18,985
Diclofenaco	214	216	21,956
Mirtazapina	195	208	22,830
MTBT	181	148	14,947
BT	135	108	8,210
<i>Padrões Externos Isótopos Marcados</i>			
d <sup>3</sup> AHTN marcado	261	246	18,196
d <sup>10</sup> Fenantreno marcado	188	160/94	17,972
cafeína <sup>13</sup> C marcado	197	111	18,985

QUADRO 13 – ÍONS SELECIONADOS PARA A ANÁLISE QUANTITATIVA DAS SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE E DOS PADRÕES EXTERNOS E SEUS RESPECTIVOS TEMPOS DE RETENÇÃO

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS COM CAP

#### 4.1.1 Resultados do Efluente da ETE Büssau e a Influência da Filtração sob Pressão

Para avaliar a eficiência de remoção de micropoluentes emergentes em efluentes de ETEs pelo processo de adsorção em CAP, foi utilizado o efluente secundário da ETE Büssau como matriz. Na figura 23 esta apresentada a concentração total de cada grupo de micropoluentes emergentes no efluente secundário da ETE coletado em 17/01/2011.

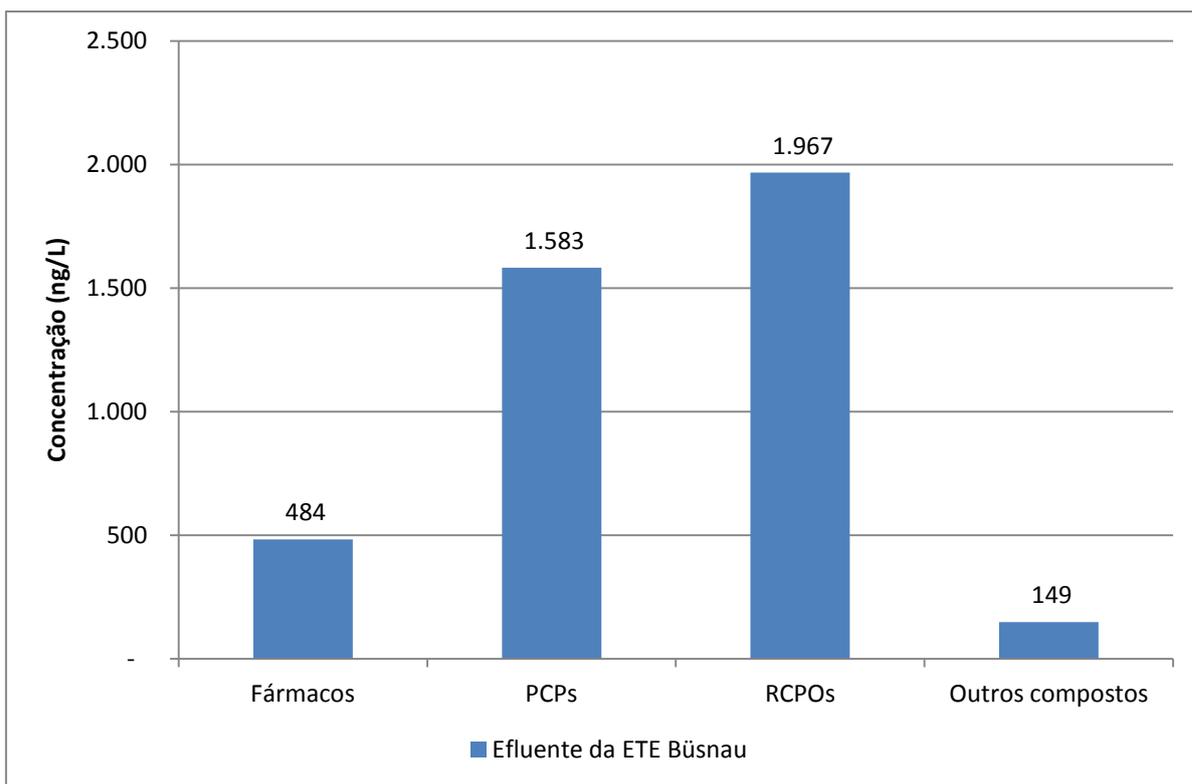


FIGURA 23 – CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CADA GRUPO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ENCONTRADA NO EFLUENTE SECUNDÁRIO DA ETE BÜSSAU

Dentre os compostos avaliados os que se apresentaram mais abundantes no efluente da ETE Büssau foram os RCPOs representando cerca de 47% da concentração total dos micropoluentes avaliados, seguidos dos PCPs com 38%. As

concentrações iniciais dos micropoluentes selecionados encontradas no efluente da ETE estão apresentados na figura 24, assim como as concentrações remanescentes após a filtração sob pressão.

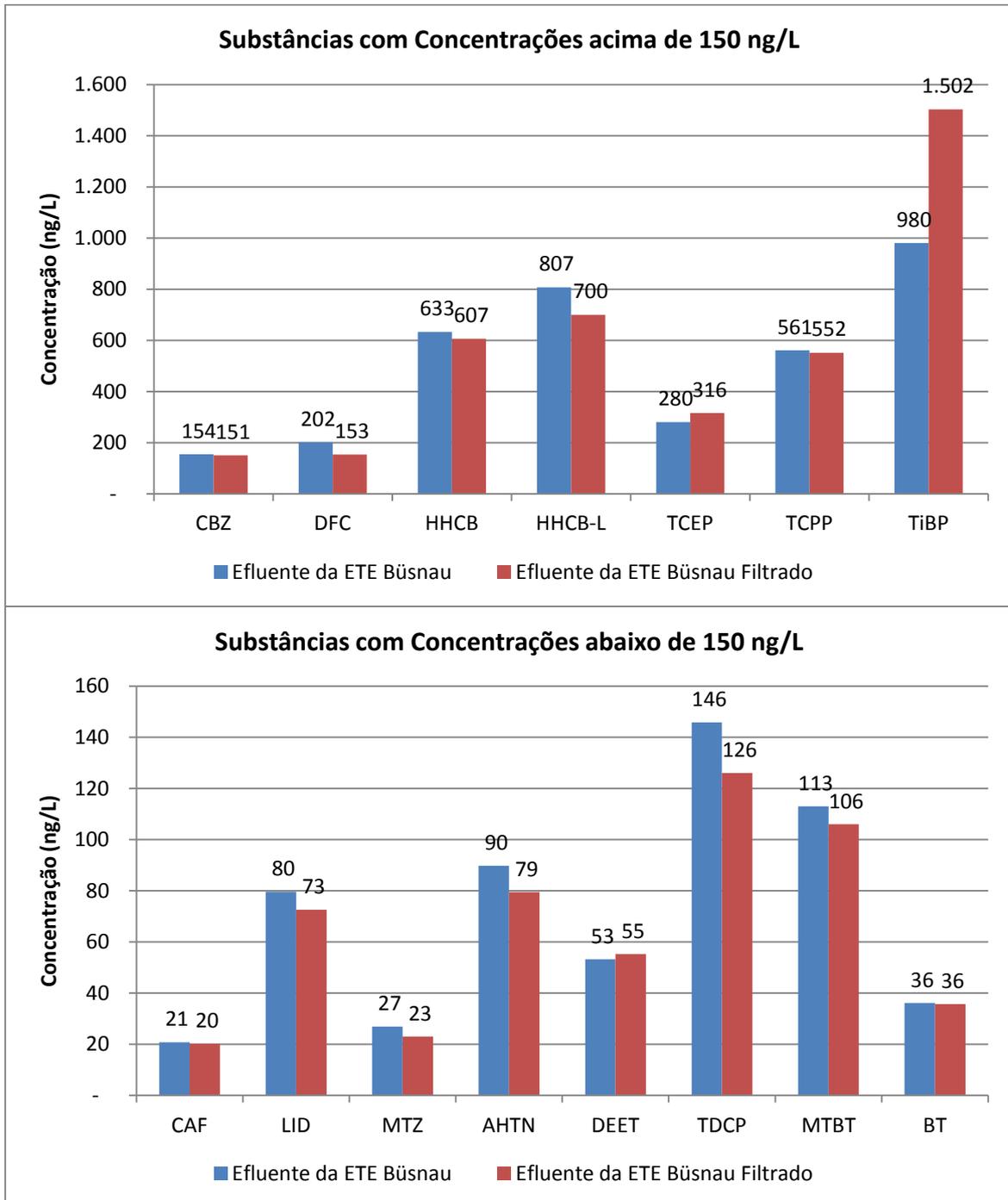


FIGURA 24 – RESULTADOS DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS FILTRADA E NÃO FILTRADA DO EFLUENTE SECUNDÁRIO DA ETE BÚSNAU ANTES DO TRATAMENTO COM CAP

As concentrações iniciais encontradas no efluente da ETE Büssnau variaram de 21 ng/L da cafeína até 980 ng/L para o TiBP, dentre os fármacos o diclofenaco foi o composto mais abundante com 202 ng/L, para os PCPs o HHCB-Lactona apresentou o maior valor com 807 ng/L e o MTBT foi encontrado com uma concentração de 113 ng/L sensivelmente superior a aquela encontrada para o BT.

Para estabelecer a contribuição na remoção dos micropoluentes por parte do processo de filtração sob pressão utilizado para a separação do CAP, o efluente da ETE Büssnau sem nenhum tratamento com CAP foi analisado antes e depois da filtração. Comparando os resultados encontrados nestas amostras (figura 24) foi possível constatar que para a maioria dos micropoluentes não ocorreu uma eliminação significativa pelo processo de filtração sob pressão, sendo encontrada apenas uma remoção acima de 15% para o diclofenaco com 24% de extinção, enquanto que para os demais compostos ou não foram constatadas remoções ou foram atingidos resultados insignificantes abaixo dos 15% de eliminação.

Surpreendentemente para o composto TiBP, o resultado da amostra filtrada apresentou um valor significativamente maior que o da amostra não filtrada. Este fato pode ser explicado pela ocorrência de uma contaminação laboratorial causada pelo filtro utilizado no processo de filtração. Isto foi sugerido porque em outros experimentos realizados no laboratório, onde foram realizadas análises de águas superficiais, ocorreu o mesmo tipo de contaminação pelo filtro. Nestes experimentos foram encontrados valores de TiBP superiores nas amostras filtradas do que nas amostras não filtradas na ordem de uma casa decimal.

Por fim como não foram constatadas influências significativas ocasionadas pelo processo de filtração na remoção da maioria absoluta dos contaminantes avaliados, e também aliado ao fato de que a adoção de processos de separação do CAP, como a filtração, é uma etapa obrigatória nos processos de tratamento com CAP (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010), foi adotado durante o experimento realizado o uso apenas da amostra não filtrada do efluente da ETE Büssnau como base para a avaliação da eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes pelo CAP.

#### 4.1.2 Comparação das Eficiências de Remoção dos Carvões Utilizados

Os desempenhos globais alcançados pelos três diferentes tipos de carvões ativados, durante as diferentes dosagens de CAP, foram estabelecidos através do cálculo da média das eficiências de remoção da carga total dos micropoluentes avaliados, durante os três diferentes tempos de contato utilizados nos experimentos. A figura 25 apresenta o desempenho para as diferentes dosagens de CAP empregadas.

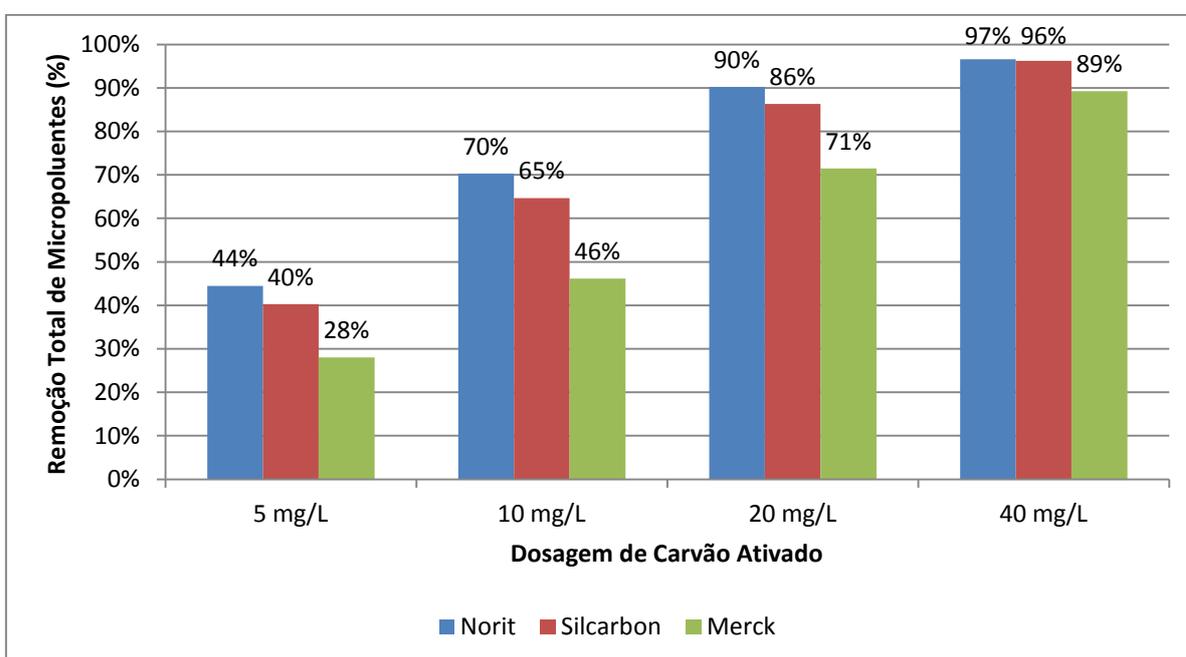


FIGURA 25 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES ATINGIDOS PELOS CARVÕES ATIVADOS NORIT, SILCARBON E MERCK NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

Comparando o desempenho alcançado pelos diferentes CAPs, foi possível constatar que o carvão Merck se mostrou bastante inferior aos carvões Norit e Silcarbon, principalmente nas dosagens consideradas economicamente viáveis de 5, 10 e 20 mg/L, de acordo com Nowotny *et al.* (2007), Metzger e Kapp (2008) e Zwickelpflug *et al.* (2010), enquanto que para a maior dosagem realizada de 40 mg/L, a diferença na remoção encontrada foi menos significativa. Quando comparado o desempenho dos carvões Norit e Silcarbon, foi constatado que o primeiro se apresentou levemente superior que o segundo, sendo averiguada uma pequena diferença na eficiência de remoção de aproximadamente 5% em favor do

Norit nas dosagens de 5, 10 e 20 mg/L, enquanto que na dosagem de 40 mg/L o desempenho dos dois carvões foi praticamente idêntico. Avaliando os resultados alcançados pelos carvões para cada composto individualmente (Apêndice), pode-se sugerir que o Norit tem mais facilidade de remover compostos que possuem carga em pH neutro (entre 7 e 8) como o diclofenaco e também para compostos com o log  $K_{OW}$  maior que 2, como a carbamazepina e o TCPP, enquanto que o Silcarbon se apresentou levemente superior na remoção de substâncias com log  $K_{OW}$  igual ou menor que 2 como o TCEP e o BT.

#### 4.1.3 Influência do Tempo de Contato

Para determinar a influência do tempo de contato durante o tratamento com CAP foram calculados os valores médios de remoção da carga total de micropoluentes alcançados durante os três diferentes tempos de tratamento realizados, pelos três diferentes tipos de carvão durante as dosagens de CAP realizadas. A figura 26 apresenta o desempenho global de remoção dos micropoluentes alcançado pelos CAPs durante os diferentes tempos de contato em cada dosagem de CAP.

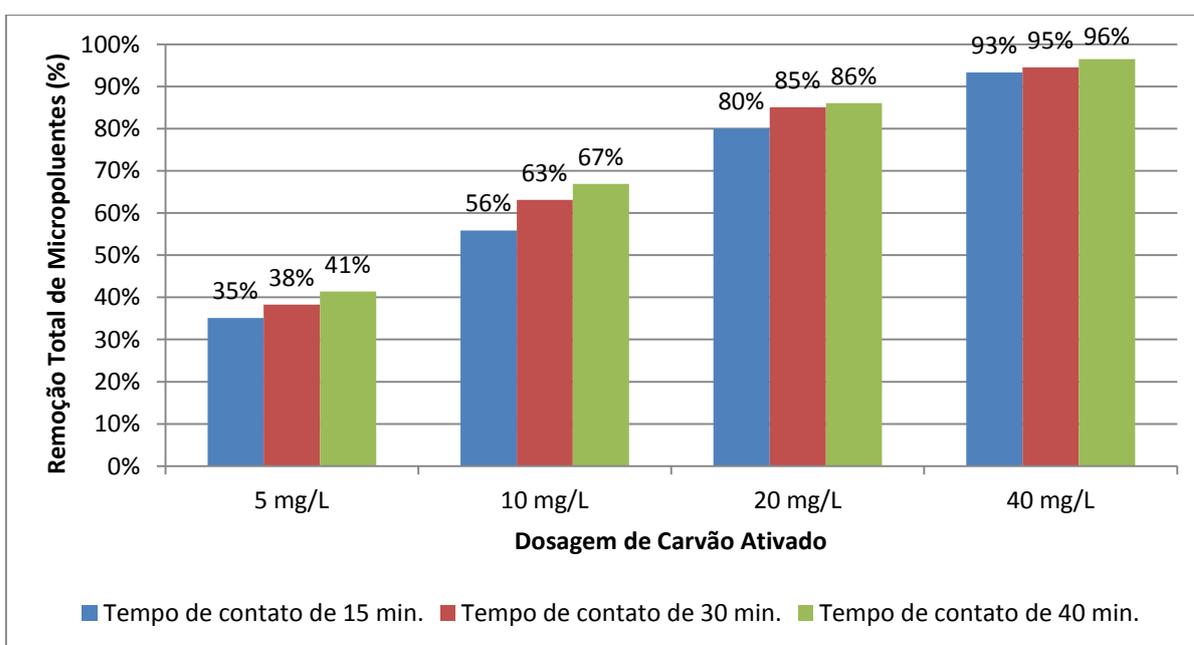


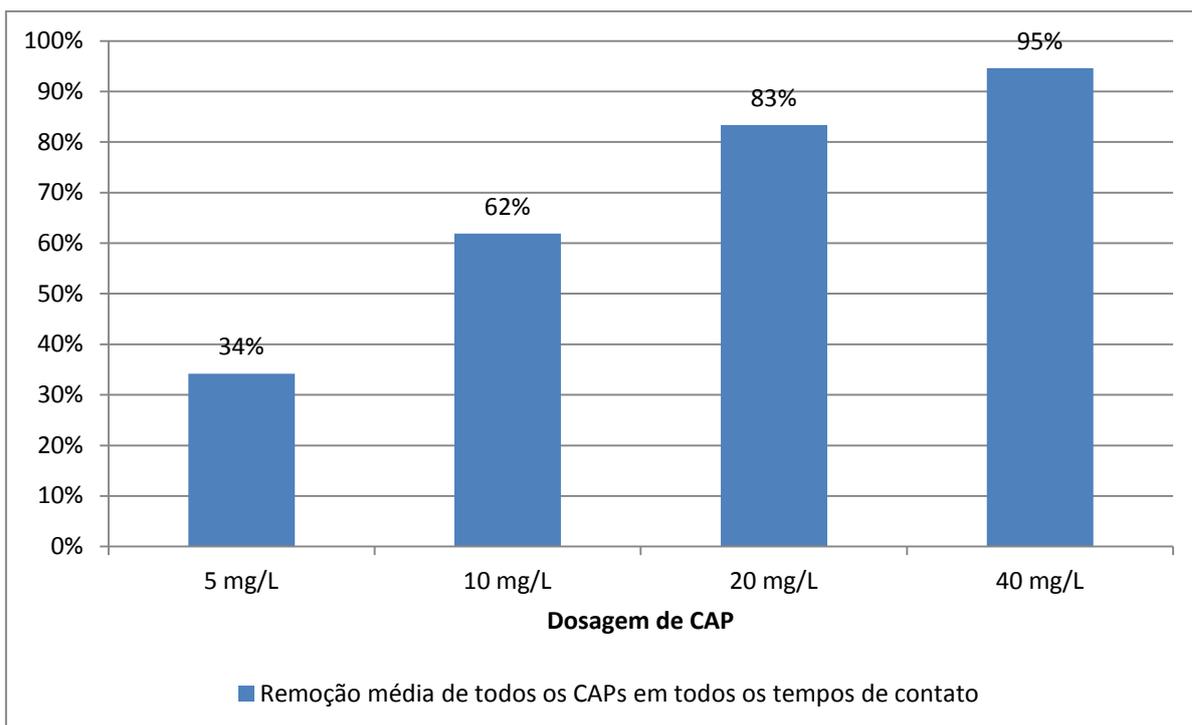
FIGURA 26 – REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES NOS DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO UTILIZADOS PELOS DIFERENTES TIPOS DE CARVÃO NAS DOSAGENS DE CAP ADOTADAS

Avaliando os resultados de remoção alcançados, pelos diferentes tempos de contatos adotados, foi possível identificar apenas uma pequena influência. Foram obtidos os melhores resultados nos tratamentos realizados com o maior tempo de contato utilizado de 40 minutos. Porém, foi apurado um maior ganho da eficiência quando aumentado o tempo de tratamento de 15 para 30 minutos, do que quando acrescido o tempo de 30 para 40 minutos. Já com relação a influência do tempo de tratamento nas diferentes dosagens aplicadas, foi evidenciada uma menor influência na dosagem de 40 mg/L de CAP, conforme proposto por Westerhoff *et al.* (2005) o qual sugere que com o aumento da dosagem do carvão ativado ocorre uma redução da influência do tempo de contato na eficiência de remoção dos micropoluentes.

Os resultados encontrados estão de acordo com o proposto por Metzger e Kapp (2008), que indicam 30 minutos como o tempo ideal de contato no reator de adsorção, pois foram constatados apenas ganhos tênues na remoção dos micropoluentes com o aumento do tempo de tratamento de 30 para 40 minutos de contato. Os ganhos alcançados com este incremento foram de 3,8% e 1,0% para as dosagens de 10 mg/L e 20 mg/L de CAP, respectivamente. Portanto, este pequeno aumento na taxa de remoção encontrada não justificaria aumentos de custos com as instalações necessárias para o aumento deste tempo de contato em um reator de adsorção.

#### 4.1.4 Avaliação da Influência da Dosagem de CAP

Para determinação da influência da dosagem de carvão no desempenho do tratamento de adsorção com CAP foram calculados os valores médios de remoção total dos micropoluentes avaliados pelos três diferentes carvões nos três tempos de tratamento adotados. Na figura 27 estão apresentados as remoções médias encontradas da carga total de micropoluentes emergentes alcançadas pelos diferentes carvões e tempos de contato.



**FIGURA 27 – REMOÇÃO MÉDIA DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES EMERGENTES ALCANÇADAS PELOS CARVÕES NORIT, SILCARBON E MERCK NOS TEMPOS DE CONTATO DE 15, 30 E 45 MINUTOS DURANTE AS DOSAGENS DE 5, 10, 20 e 40 mg/L**

Os resultados apresentados demonstram que a dosagem de CAP possui uma grande influência no desempenho da remoção dos micropoluentes emergentes durante o tratamento com CAP, principalmente na faixa das dosagens de carvão ativado consideradas economicamente viáveis, sendo encontradas melhorias significativas do desempenho principalmente com o incremento da dosagem de CAP de 5 mg/L para 10 mg/L e de 10 mg/L para 20 mg/L. Foram identificados os menores aumentos na eficiência de remoção dos micropoluentes estudados com o aumento da dosagem de 20 mg/L para 40 mg/L. A dosagem de 5 mg/L alcançou uma remoção média da concentração total dos micropoluentes analisados na ordem de 34%, duplicando a dosagem foram alcançadas uma eficiência de remoção média de 62%, alcançando uma melhoria aproximada de 28% na eliminação dos micropoluentes avaliados. Já na dosagem de 20 mg/L foi atingida uma eficiência de remoção dos micropoluentes na ordem de 83%, na qual alcançou uma taxa cerca de 21% maior que a obtida na dosagem de 10 mg/L.

Os melhores resultados foram alcançados pela dosagem de 40 mg/L, com uma remoção de 95% da carga total dos contaminantes. Portanto, foi alcançado um

aumento próximo de 12% na eficácia do tratamento em relação a dosagem de 20 mg/L, sendo que o ganho encontrado foi inferior ao encontrado com os aumentos das dosagens de 5 para 10 mg/L e de 10 para 20 mg/L.

Os resultados encontrados vêm de encontro com o relatado por outros autores que indicam a dosagem do CAP como um fator que influencia significativamente na eficiência de remoção de micropoluentes emergentes por adsorção com CAP (WESTERHOFF *et al.*, 2005; SNYDER *et al.*, 2007; METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010).

Outros fatores importantes que influenciam no desempenho do tratamento como o tipo de carvão utilizado e o tempo de contato adotado no tratamento se mostraram menos significativos nos experimentos realizados, quando comparados com a influência da dosagem do CAP. Porém, neste estudo não foi possível avaliar as influências da concentração de carga orgânica no efluente no desempenho do tratamento com CAP, pois a concentração da carga orgânica de fundo foi sempre a mesma, devido a utilização de uma matriz única durante todos os experimentos realizados. No entanto, com uso de uma matriz única foi possível manter as condições iniciais iguais para todos os experimentos, o que possibilitou uma comparação mais precisa de outros fatores que influenciam no tratamento com CAP como: o tipo de carvão, o tempo de contato e a dosagem de CAP.

#### 4.1.5 Remoção dos Micropoluentes Emergentes

Para a avaliação do desempenho de remoção individual dos micropoluentes emergentes pelo CAP foi eleito os resultados alcançados pelo carvão Norit no tempo de contato de 30 minutos. Essa escolha foi feita, pois o Norit se apresentou como o carvão com os melhores resultados de remoção global dos contaminantes avaliados (Figura 25). E o tempo de tratamento foi fixado em 30 minutos como sugerido por Metzger e Kapp (2008), e também pelo fato da ocorrência de apenas uma melhoria tênue no desempenho da remoção total dos micropoluentes, quando aumentado o tempo de contato para 40 minutos nos experimentos realizados. Os resultados completos das concentrações e das taxas de remoção encontrados nos experimentos realizados para os 15 micropoluentes emergentes selecionados e de

outros 4 micropoluentes emergentes (BHA, BHT, trietil citrato e benzofenona) que não eram alvo deste estudo, estão apresentados no Apêndice.

#### 4.1.5.1 Remoção dos Fármacos

Os resultados encontrados para remoção dos cinco fármacos estudados estão apresentados na figura 28.

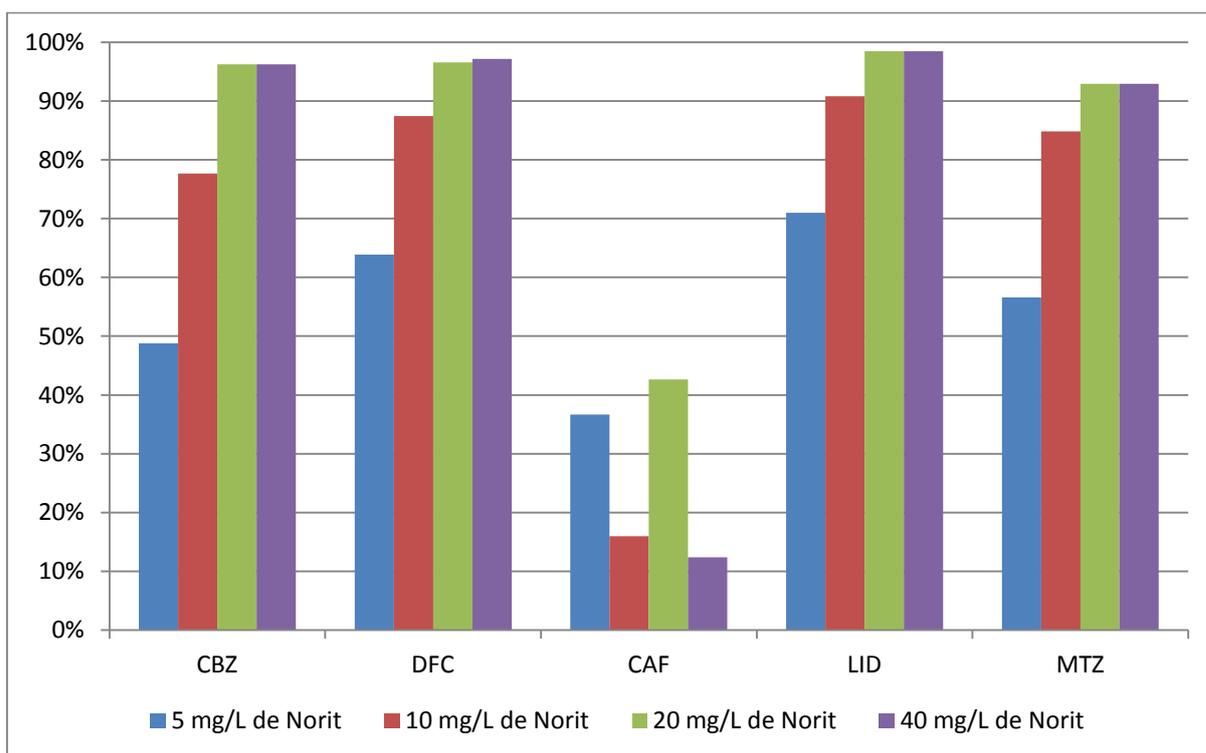


FIGURA 28 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

Durante os experimentos com o carvão Norit, o composto cafeína apresentou problemas de contaminação que não puderam ser comprovados. Neste caso sugere-se a possibilidade de que a contaminação foi originada pelo sistema de filtração utilizado, pois segundo informações repassadas pelo laboratório do ISWA, um dos usos anteriores do sistema de filtração, utilizado para separar o CAP do efluente, foi no preparo de amostras de refrigerantes de cola, conhecidos por possuírem uma elevada quantidade de cafeína na sua composição (BUERGE *et al.*, 2003a). No experimento de 30 minutos com Silcarbon, também foi identificada a

ocorrência de uma leve contaminação nos resultados encontrados na cafeína. Com isso, para avaliação da remoção da cafeína, foram utilizados os resultados do carvão Merck no tempo de 30 minutos, conforme apresentado na figura 29.

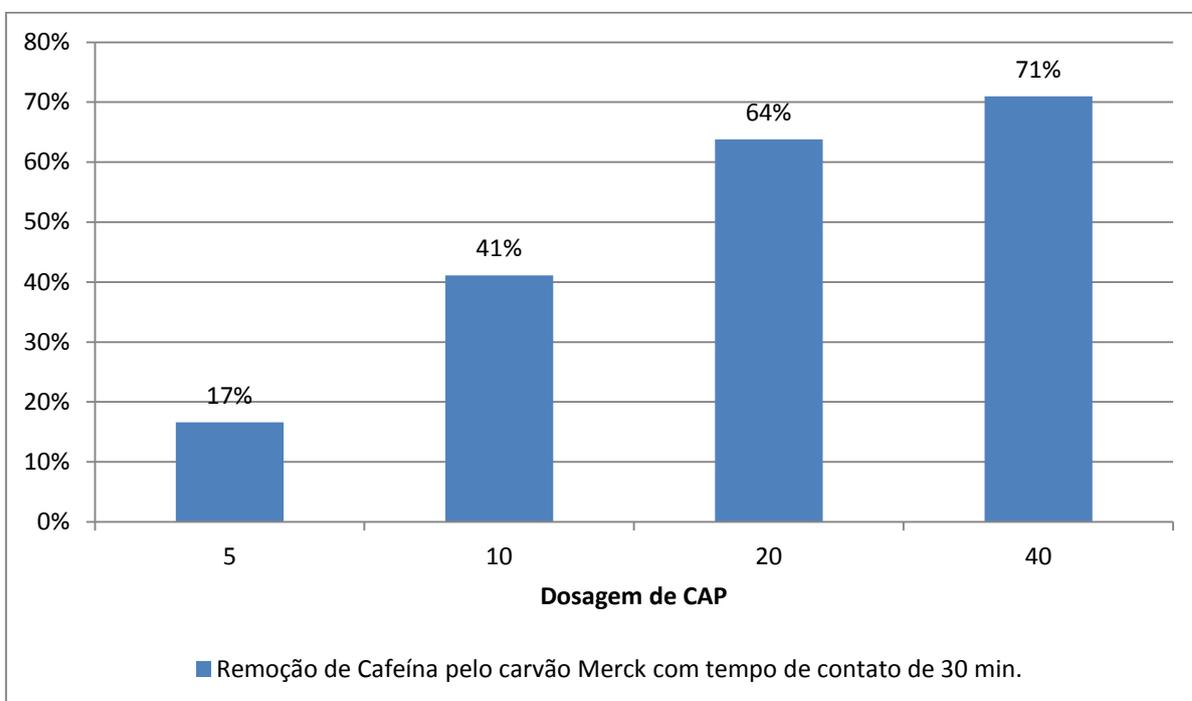


FIGURA 29 – REMOÇÃO DA CAFEÍNA ALCANÇADA PELO CARVÃO MERCK NO TEMPO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

A remoção da cafeína para as diferentes dosagens variaram de 17 a 71% para as dosagens de 5 e 40 mg/L de CAP, respectivamente. Foi encontrada uma influência significativa das dosagens de CAP nos desempenhos de remoção da cafeína, principalmente quando duplicada a dosagem de 5 mg/L do carvão Merck. Na dosagem de 20 mg/L, a maior dosagem considerada como economicamente viável para os padrões europeus, a remoção encontrada foi na ordem de 65% e a concentração efluente da cafeína nesta dosagem foi de 8 ng/L (Apêndice). A cafeína, de todos os compostos avaliados, foi o que apresentou os piores resultados de eficiência de remoção. Esse resultado pode ser explicado principalmente porque a concentração inicial no efluente da ETE Büssau de cafeína era relativamente baixa, com cerca de 21 ng/L, devido às suas propriedades físico-químicas, que contribuem para que a cafeína seja um composto de difícil adsorção no CAP, como o baixo  $\log K_{OW}$  (-0,07) e também pela sua alta solubilidade em água.

Os resultados encontrados para a remoção de cafeína por SNYDER *et al.* (2007) em águas superficiais foram de 42% para 5 mg/L de CAP e de 95% para 35 mg/L de CAP, resultados superiores aos alcançados nos experimentos com o carvão Merck. Porém, como dito anteriormente deve-se levar em conta que em experimentos com efluentes ocorre uma maior competição pelos sítios adsorptivos do carvão com a matéria orgânica e com isso é esperado uma menor eficiência de remoção por adsorção em CAP durante o tratamento de efluentes em relação ao tratamento de águas superficiais. A cafeína também se apresentou como um composto com remoção limitada por outros processos avançados de tratamento de efluentes como a Ozonização, onde as eficiências de remoção reportadas são na ordem de 50 a 80% (SUI *et al.*, 2010).

Os resultados encontrados para os demais fármacos (carbamazepina, diclofenaco, lidocaína e mirtazapina) pelo carvão Norit no tempo de tratamento de 30 minutos, representados na figura 28, apresentaram eficiências de remoção, na menor dosagem aplicada de 5 mg/L de CAP, superiores a 48% para estas drogas, sendo encontrada uma remoção de cerca de 71% para a lidocaína nesta dosagem. Enquanto que na dosagem de 10 mg/L a carbamazepina foi o único composto que teve uma remoção inferior a 80%, na ordem de 78%, a lidocaína teve sua remoção acima dos 90%. Já na dosagem de 20 mg/L, as concentrações presentes dos fármacos no efluente ou estiveram abaixo do Limite de Quantificação do método (LQ) ou estavam muito próximas deste limite sendo alcançadas eficiências de remoção maiores que 93% para os quatro compostos.

Devido a estas baixas concentrações remanescentes no efluente, não foi possível identificar um aumento na eficiência de remoção quando utilizada a dosagem de 40 mg/L de CAP, pois, a concentração destas drogas após o tratamento, com essa dosagem de CAP estiveram abaixo do LQ. O fato de que estes fármacos apresentam valores de  $\log K_{OW}$  maiores que 2 pode ser um dos motivos do bom desempenho de remoção alcançado pelos CAP.

Para a carbamazepina o resultado de remoção alcançado na dosagem de 10 mg/L de CAP foi de 78%, praticamente igual à alcançada por Zwickenpflug *et al.* (2010) na mesma dosagem sem o reaproveitamento do CAP na Biologia, no qual os autores alcançaram uma eficiência de remoção da carbamazepina na faixa de 77%. Já com o reaproveitamento do CAP no reator biológico o resultado encontrado pelos

autores foi de 96% de remoção da carbamazepina, sendo este desempenho foi igual ao alcançado no experimento com a dosagem de 20 mg/L de Norit no tempo de 30 minutos.

A remoção alcançada pelo tratamento com Norit na dosagem de 10 mg/L para o diclofenaco foi de 87%. Este resultado foi praticamente igual ao alcançado por Zwickenpflug *et al.* (2010) quando utilizado a mesma dosagem de CAP de 10 mg/L, porém, com o reaproveitamento do CAP carregado no tratamento biológico, atingindo a remoção de 86% desta droga. Já para esta mesma dosagem sem o reaproveitamento do CAP o resultado foi significativamente inferior, onde foram alcançadas remoções na ordem de 68% de diclofenaco pelos autores. O resultado alcançado de remoção na dosagem de 20 mg/L de Norit, alcançou uma eficiência de eliminação de 97% de diclofenaco, similar ao alcançado por Metzger e Kapp (2008) para a mesma dosagem. Porém, novamente com o reaproveitamento do CAP, na etapa biológica, as remoções encontradas pelos autores para esta droga foram superiores a 95%.

Para os fármacos lidocaína e mirtazapina não foram encontrados resultados na literatura referentes a eficiência de remoção pelo processo de adsorção por CAP. Contudo, para a lidocaína foram encontradas remoções na ordem de 98% pelo tratamento de oxidação com Ozônio (HOLLENDER *et al.*, 2009), resultado similar ao alcançado na dosagem de 20 mg/L de Norit com remoções superiores a 98%.

#### 4.1.5.2 Remoção dos PCPs

O desempenho de remoção dos PCPs alcançado pelo carvão Norit com 30 minutos de tratamento está apresentado na figura 30. Mesmo na dosagem de 5 mg/L, as eficiências de remoção foram consideráveis, variando de 39% para o DEET até 63% para o HHCB-Lactona. Na dosagem de 10 mg/L de CAP somente o DEET e o HHCB apresentaram desempenho inferior a 80%, atingindo os valores de 65% e 77%. Já na dosagem de 20 mg/L a remoção alcançada do DEET esteve acima dos 90%, uma vez que a concentração remanescente do DEET após o tratamento esteve abaixo do LQ. Enquanto que para as fragrâncias sintéticas a adsorção encontrada nesta dosagem foi superior aos 95%. Com o aumento da dosagem para 40 mg/L não ocorreu uma melhoria significativa na eficiência de

remoção destes micropoluentes, mantendo praticamente o mesmo patamar de desempenho entre a dosagem de 20 e 40 mg/L de CAP.

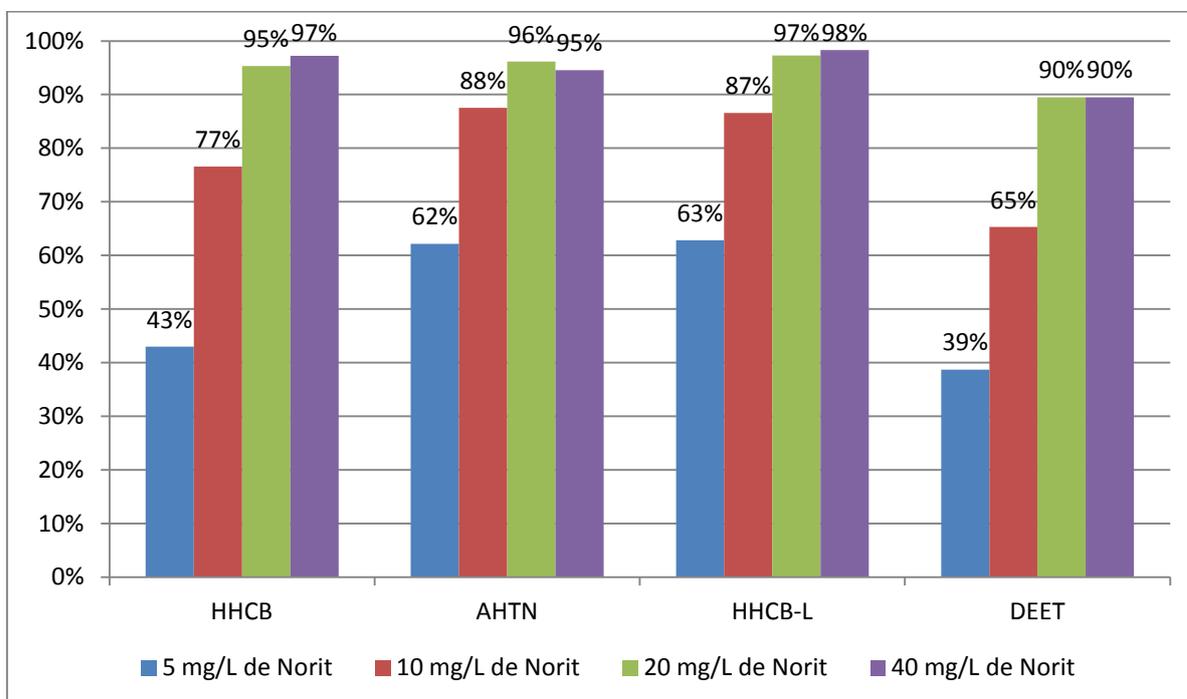


FIGURA 30 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS PCPs DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

Pode-se verificar que o tratamento com CAP foi altamente efetivo na remoção dos PCPs, com a obtenção dos melhores resultados alcançados nas fragrâncias policíclicas almiscaradas em relação ao DEET. Isto pode ser explicado pelo fato dos primeiros serem compostos altamente lipofílicos com altos valores de  $\log K_{OW}$  entre 4,7 e 5,9, enquanto que o DEET possui um valor de  $\log K_{OW}$  de 2,18.

Westerhoff *et al.* (2005) encontrou resultados de remoção do HHCB em águas superficiais na ordem de 65% para a dosagem de CAP de 5 mg/L, para este resultado cerca de 22% superior ao encontrado para a mesma dosagem de Norit. O desempenho inferior alcançado pode ser justificado pelas diferentes matrizes utilizadas nos dois estudos. Nos compostos DEET e HHCB-L o processo de tratamento com CAP com a utilização da dosagem de 20 mg/L alcançou melhores resultados de >90% e 97%, do que os alcançados pelo processo da ozonização em uma ETE na Suíça reportados por Hollender *et al.* (2009), onde a eficiência de

eliminação do DEET foi de 62%, equivalente a dosagem de 10 mg/L de CAP, e do HHCb-L foi de 63%, equivalente a dosagem de 5 mg/L de CAP.

#### 4.1.5.3 Remoção dos RCPOs

Na figura 31 é apresentado o desempenho alcançado durante o tratamento com Norit no tempo de 30 minutos na remoção dos RCPOs.

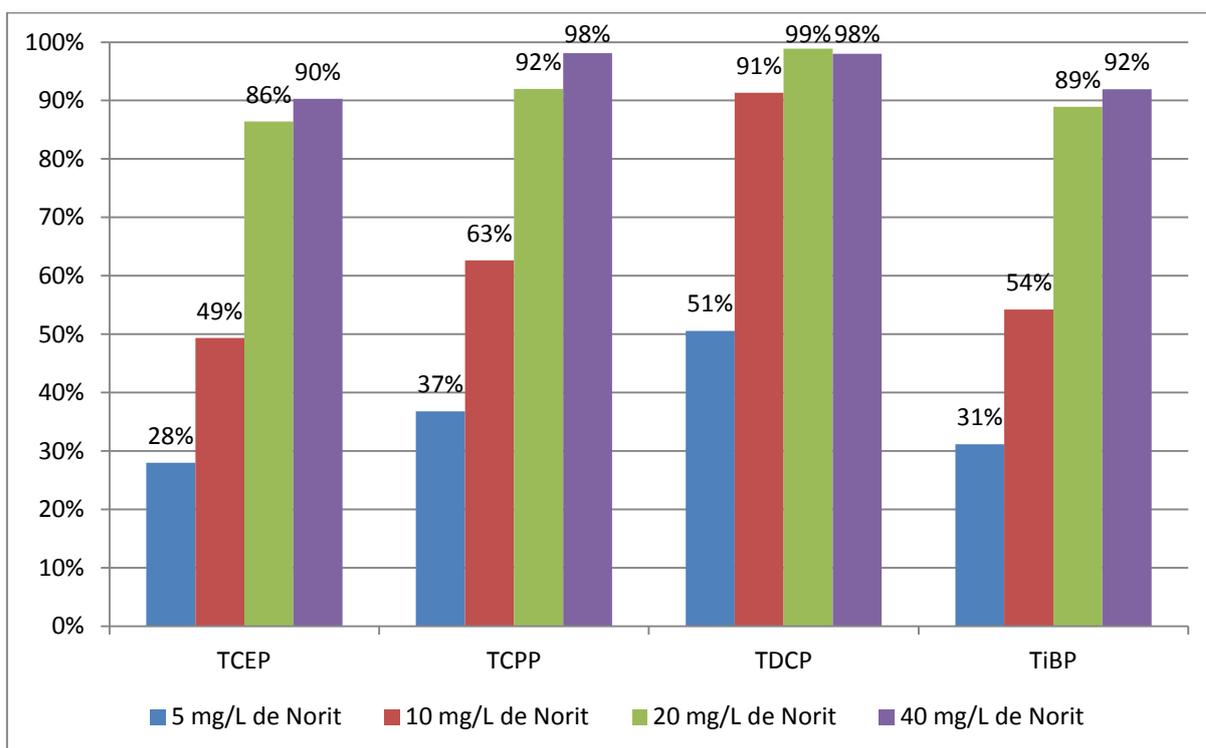


FIGURA 31 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS RCPOs DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

Foi possível verificar que os desempenhos de remoção dos RCPOs foi levemente inferior do que os resultados encontrados para os fármacos e os PCPs, exceto pelo TDCP. O TDCP apresentou uma variação de 51 a 99% de remoção nas dosagens de 5 e 20 mg/L de CAP. Na dosagem de 10 mg/L foi atingida uma remoção de 91% de TDCP. Este ótimo desempenho de eliminação de TDCP pelo tratamento com CAP pode ser explicado pelo alto valor de  $\log K_{ow}$  do TDCP igual 3,65 e também pelo fato de o TDCP ser o micropoluente com o maior peso

molecular (430,91 g/Mol) de todos os micropoluentes emergentes avaliados neste estudo.

Dos RCPOs analisados o que apresentou menor desempenho de remoção foi o TCEP que se trata do composto com o menor valor de  $\log K_{OW}$  igual a 1,44. Os desempenhos de remoção do TCEP para as dosagens de 5 e 10 mg/L de CAP foram inferiores a 50% de remoção. Enquanto que para a dosagem de 20 mg/L o desempenho alcançado foi satisfatório na ordem de 86% de eliminação, alcançando um ganho insignificante de 4% com a duplicação desta dosagem.

Os resultados encontrados para o TiBP foram levemente superiores aos encontrados pelo TCEP, com remoções na ordem de 89% na dosagem de 20 mg/L de CAP, e de 92% na dosagem de 40 mg/L de CAP. O TCPP apresentou resultados de remoção superiores ao TiBP, mesmo apresentando um valor de  $\log K_{OW}$  igual a 2,59, inferior ao valor do TiBP de 3,60. Porém, o TCPP apresenta um peso molecular de 327,57 g/mol, superior ao peso molecular de 266,32 g/mol do TiBP, podendo este ser o motivo da maior eficiência de remoção encontrado do TCPP em relação ao TiBP. As remoções encontradas de TCPP na dosagem de 20 mg/L de CAP foi de 92% e com a duplicação da dosagem a remoção alcançada de TCPP foi de 98%.

Westerhoff *et al.* (2005) encontrou eficiências de remoção de TCEP em águas superficiais na ordem 69% e 90% para as dosagens de 5 e 20 mg/L de CAP. Já nos experimentos realizados com o Norit nas mesmas dosagens foram encontradas remoções na ordem de 28% e 86%. E como foi encontrada uma diferença na eficiência de remoção entre os dois experimentos significativamente maior durante a dosagem de 5 mg/L (cerca de 41%) do que na de 20 mg/L de CAP (cerca de 4%), pode-se sugerir uma maior influência da matriz e conseqüentemente da carga orgânica na remoção do TCEP nas menores dosagens de CAP do que nas maiores dosagens.

Os resultados encontrados durante o tratamento com Norit na dosagem de 20 mg/L alcançaram resultados satisfatórios maiores que 85% na remoção de todos os RCPOs avaliados, enquanto que Andresen *et al.* (2007) reportaram eliminações insignificantes dos RCPOs clorados (TCEP, TCPP e TDCP) e limitadas do TiBP na ordem de 40 a 67%, durante o tratamento pelo processo de ozonização.

#### 4.1.5.4 Remoção do MTBT e do BT

As eficiências de remoção encontradas para os compostos MTBT e BT estão apresentadas na figura 32.

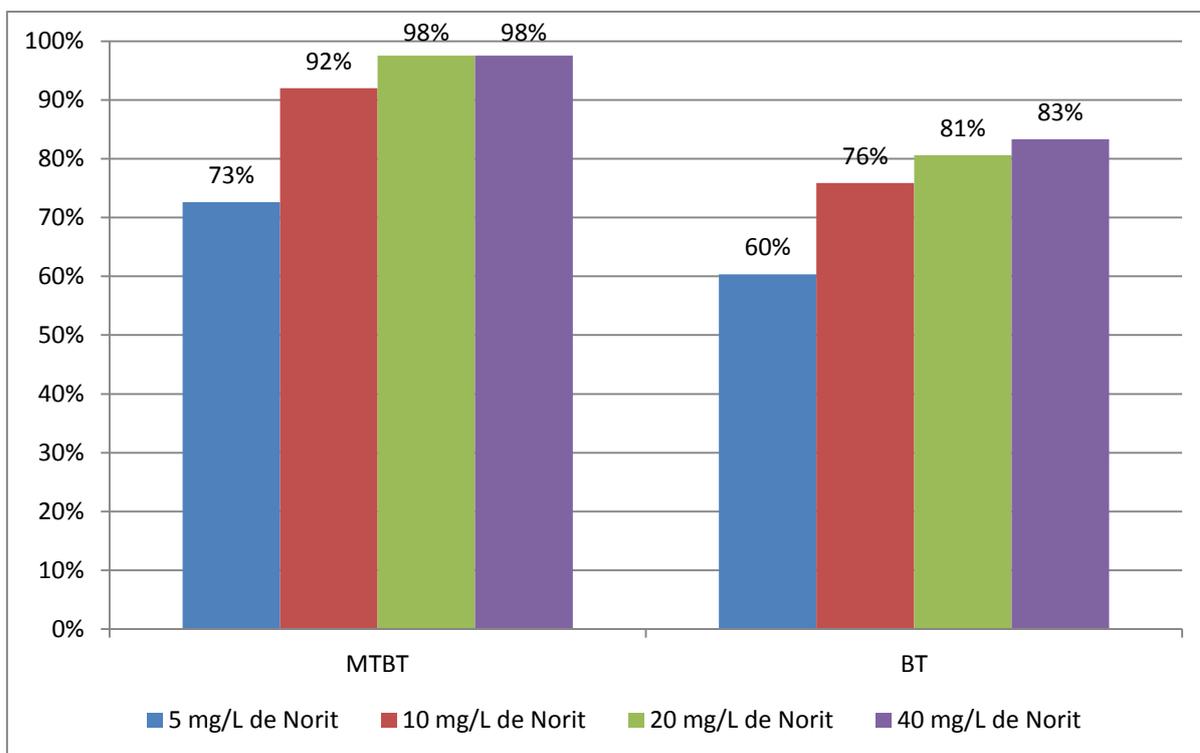


FIGURA 32 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DO MTBT E DO BT DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

Nos resultados encontrados foi possível verificar que as eficiências de remoção do MTBT foram significativamente superiores as encontradas pelo BT. Os melhores resultados alcançados podem ser justificados uma vez que o MTBT apresenta tanto o peso molecular quanto o valor de  $\log K_{OW}$  relativamente superiores que o BT. Além disso, o BT é o composto com o menor peso molecular dos compostos avaliados neste estudo. As remoções encontradas para o BT sempre estiveram abaixo dos 85%, mesmo na dosagem de 40 mg/L. Porém, nas dosagens de 5 e 10 mg/L, as remoções encontradas em comparação a outros compostos como o TCEP, o TiBP e o DEET, foi significativamente alta, alcançando remoções na ordem de 60 e 76% para estas duas dosagens. Não foram encontradas

diferenças significativas na eficiência de remoções do BT entre as dosagens de 20 e 40 mg/L, na ordem de 81 e 83%.

O MTBT foi altamente removido pelo tratamento com CAP com remoções maiores que 98% na dosagem de 20 mg/L, uma vez que a concentração de MTBT remanescente após o tratamento se encontrava abaixo do LQ. Já na dosagem de 5 mg/L foram encontradas remoções na ordem de 73% de BT, enquanto que duplicando esta dosagem foram encontradas remoções de 92%. Não foram encontrados resultados na literatura avaliando a eficiência de remoção do MTBT e do BT pelo processo de adsorção em CAP. Para o BT foram reportadas eficiências de remoção na ordem de 70% pelo processo de ozonização por Hollender *et al.* (2009) em uma ETE localizada na Suíça, que é inferior a encontrada na dosagem de 10 mg/L de Norit, com uma remoção igual a 76% de BT.

#### 4.1.5.5 Remoção Global dos Micropoluentes Emergentes

O desempenho da remoção da carga total dos micropoluentes selecionados, exceto para a cafeína, durante tratamento com o carvão Norit, com o tempo de contato de 30 min. estão apresentados na figura 33.

As remoções globais dos micropoluentes emergentes deste estudo para o carvão Norit no tempo de tratamento de 30 min. variaram de 45% a 94%, para as dosagens de 5 e 40 mg/L de CAP. O desempenho de remoção encontrado para a dosagem de 20 mg/L de CAP foi de 92%, desempenho muito próximo ao alcançado para a dosagem de 40 mg/L. Isso indica que a manutenção da dosagem de 20 mg/L, considerada economicamente viável, não representa uma perda significativa do desempenho da remoção pelo tratamento. Para a dosagem de 10 mg/L foi encontrada uma remoção na ordem de 70%, desempenho significativamente inferior ao encontrado para a dosagem de 20 mg/L de CAP. Os experimentos realizados com CAP consideraram apenas a eficiência de remoção alcançada com tratamento com CAP a jusante do tratamento biológico. Estas eficiências poderiam ser consideravelmente maiores com a adoção da reciclagem do CAP no tratamento biológico, uma vez que foram relatados ganhos na ordem de 20 a 40% por Zwickenpflug *et al.* (2010) na remoção de fármacos e outros micropoluentes com a adoção desta prática.

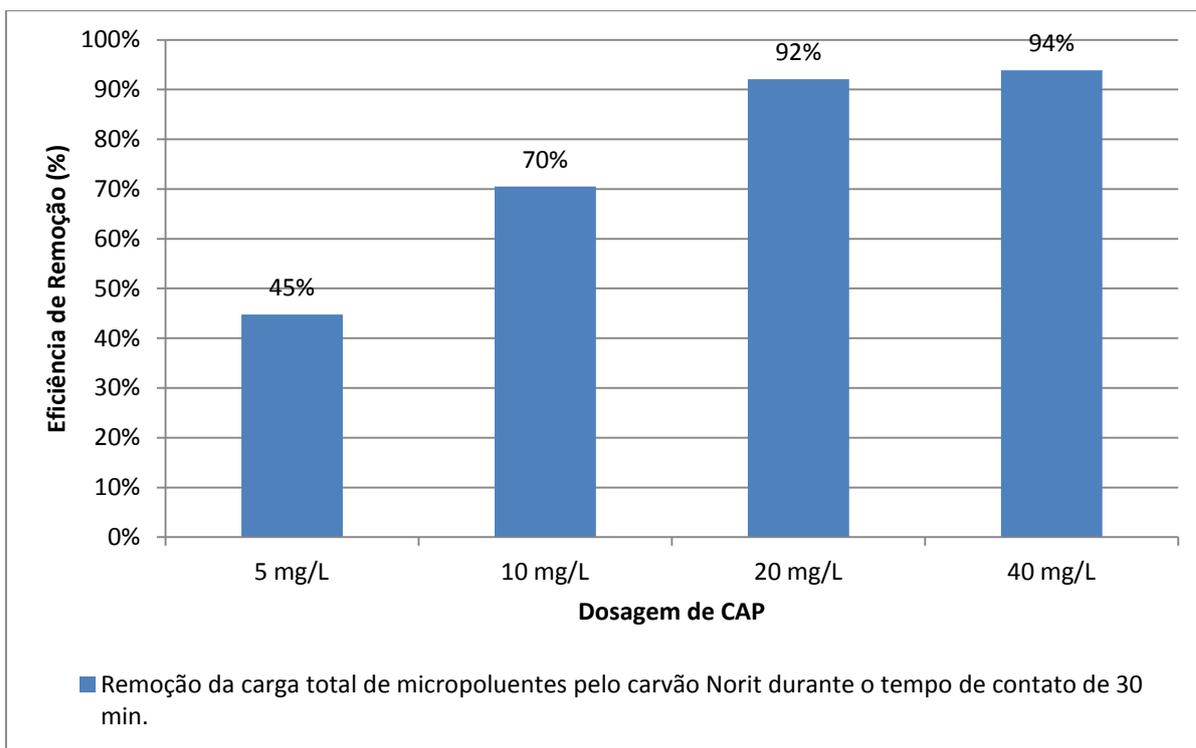


FIGURA 33 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DA CARGA TOTAL DE MICROPOLUENTES DURANTE O TRATAMENTO COM O CARVÃO NORIT NO TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS NAS DIFERENTES DOSAGENS ADOTADAS

#### 4.2 CONCENTRAÇÕES DE MICROPOLUENTES EMERGENTES E OUTROS POLUENTES ENCONTRADAS NA ETE BELÉM E NA ETE BÜSNAU

Na tabela 13 estão apresentados alguns resultados dos parâmetros físico-químicos dos efluentes, da ETE Belém, localizada em Curitiba-PR e da ETE Búsnau, localizada em Stuttgart na Alemanha, nos dias onde foram coletadas as amostras para análise dos micropoluentes emergentes.

TABELA 13 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO EFLUENTE DAS ETES BELÉM E BÜSNAU NAS DATAS DAS ANÁLISES DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES

Parâmetro	Unidade	ETE Búsnau			
		ETE Belém	10/12/2010	11/01/2011	17/01/2011
Vazão	L/s	713,0	16,4	21,0	19,5
Temperatura	° C	23,6	9,6	10,7	11,8
pH	(-)	7,5	7,1	7,1	7,1
DQO	mg/L	25,2	17,8	14,6	22,6
Sólidos Suspensos	mg/L	4,0	6,9	4,8	3,3
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	0,1	0,0	0,0	0,0
Remoção de DQO pela ETE	%	95,2	95,5	96,2	96,1

As análises do efluente da ETE Belém foram realizadas pelos laboratórios da SANEPAR e os da ETE Büsnau pelos laboratórios da Universidade de Stuttgart. A maior diferença encontrada entre as duas ETEs está na temperatura dos efluentes. Os resultados da temperatura apresentam uma diferença de no mínimo 10 °C entre os efluentes, fato explicado pela diferença das estações do ano dos dois países nas datas das coletas. O resultado da DQO encontrada no efluente da ETE Belém foi de 25,2 mg/L levemente superior aos resultados da ETE Büsnau, principalmente quando comparado com o resultado de 14,6 mg/L encontrado no dia 17 de janeiro de 2011. Enquanto que para os outros parâmetros físico-químicos não foram encontradas diferenças significativas.

Os resultados das análises dos micropoluentes emergentes e de outros poluentes clássicos encontrados nos efluentes das ETE Belém e Büsnau estão apresentados na tabela 14. Os resultados menos esperados foram relacionados a presença de alguns poluentes clássicos como pesticidas, herbicidas e fungicidas no efluente da ETE Belém. Estes poluentes foram encontradas em concentrações na ordem de 1,6 µg/L de Clomazon, 0,4 µg/L de Metolachlor e de 0,6 a 0,8 µg/L de Carbofuran. Estes resultados foram surpreendentes pelo fato da ETE Belém possuir um sistema separador de coleta, onde teoricamente a água de chuva não entra na rede e também pela rede coletora servir essencialmente áreas urbanas. Portanto, a alta concentração encontrada destas substâncias pode ser relacionada a um evento pontual de descarte deste material ou através do lançamento do efluente oriundo de alguma atividade industrial. De maneira geral, os micropoluentes emergentes não apresentaram diferenças significativas, e tendem muitas vezes a oscilar em sua ocorrência. A diferença encontrada na concentração de DEET nos efluentes das duas ETEs (Tabela 14) pode ser facilmente justificado, pelo fato da coleta na ETE Belém ter sido realizada na temporada da ocorrência de mosquitos conseqüentemente de maior risco da ocorrência de doenças como a Dengue, o que leva um maior consumo de produtos contendo DEET em sua fórmula. Na Alemanha, as coletas foram realizadas no inverno, onde o consumo destes produtos é considerado inexistente (COSTANZO *et al.*, 2007; QUEDNOW e PÜTTMANN, 2009).

TABELA 14 – CONCENTRAÇÕES EM ng/L DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES E OUTROS CONTAMINANTES AVALIADOS NAS ETES BELÉM E BÜSNAU

Substância	Uso Principal	LQ	ETE Belém		ETE Búsnau		Média
			10/12/10	11/01/11	17/01/11	16/02/11	
<b>Micropoluentes Emergentes Avaliados</b>							
carbamazepina	Antiepléptico	6	293	378	154	626	386
Diclofenaco	Antiinflamatório	5,8	75	139	202	425	255
Lidocaína	Anestésico	1,2	131	35	80	103	72
Cafeína	Estimulante	3	39	11	21	117	50
Mirtazapina	Antidepressivo	1,9	6	3	27	61	30
HHCB	Fragrância Sintética	1,5	0,03	852	802	633	762
HHCB-Lactona	Metabólito do HHCB	1,5	233	146	807	1.223	726
AHTN	Fragrância Sintética	1,5	0,01	125	90	187	134
DEET	Repelente de insetos	5,6	542	44	53	128	75
TCEP	Retardador de Chama	2,5	115	725	280	741	582
TCPP	Retardador de Chama	1,9	1.025	838	561	958	786
TDCP	Retardador de Chama	1,6	248	111	146	167	141
TiBP	Plastificante	1,5	278	753	980	1200	978
MTBT (Metabólito dos Benzotiazóis)	Aceleradores de vulcanização	2,8	16	123	113	314	183
BT (Metabólito dos Benzotiazóis)	Aceleradores de Vulcanização	2,5	128	17	39	41	33
<b>Outros Micropoluentes Emergentes</b>							
DHJ (Dihidro jasmonate)	Fragrância Sintética	14	16	27	37	57	40
Triclosan	Desinfetante Bactericida	3,9	15	23	14	77	38
Metil-triclosan	Desinfetante Bactericida	0,4	< LD	1,3	0,8	2,1	1,4
Trietil citrato	Cosméticos	8,8	447	509	1.712	1.426	1.216
BHA	Antioxidante	2,5	190	117	153	268	179
BHT	Antioxidante	1,3	77	58	382	647	362
Benzofenona	Protetor solar	10	110	130	248	580	320
Octocrilene	Protetor solar	4,6	10	17	21	306	114
Oxybenzon	Protetor solar	8	43	11	<LD	89	33
TAED	Branqueador	22	162	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Poluentes Ambientais Clássicos</b>							
Propiconazol	Fungicida	1,5	30	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
Clomazon	Herbicida	32	1608	<LD	<LD	<LD	<LD
Metolachlor	Herbicida	8,4	388	<LD	<LD	<LD	<LD
Terbutryn	Herbicida	1,9	<LD	<LD	6	8	5
2-Hidroxibifenil	Fungicida	1,7	<LD	<LD	<LD	4	1
Azoxystrobin	Fungicida		31 a 39	<LD	<LD	<LD	<LD
Carbofuran	Pesticida		631 a 831	<LD	<LD	<LD	<LD
2-Ethyl-anthiacen-dion	Produção de corantes		136 a 181	<LD	<LD	<LD	<LD

LD = Limite de Detecção

LQ = Limite de Quantificação

Outro resultado interessante é a grande diferença de concentração das fragrâncias sintéticas. Na ETE Belém foram encontrados valores de 0,03 ng/L de HHCB e 0,01 ng/L de AHTN, enquanto na ETE Büsnau foram encontrados valores médios de 762 e 134 ng/L para os dois compostos, respectivamente. Isso poderia ser um indicador da ausência destes produtos nos esgotos afluentes da ETE Belém. Porém, o HHCB-Lactona que é um metabólito do HHCB, foi encontrado com uma concentração de 233 ng/L no efluente da ETE Belém, o que indica uma provável remoção do HHCB durante o tratamento da ETE. Como visto anteriormente no levantamento bibliográfico existem três mecanismos principais de remoção de micropoluentes em ETEs: a adsorção em partículas, a transformação biológica e a volatilização (JOSS *et al.*, 2006b; ZHANG *et al.*, 2008). A adsorção no lodo é considerado o mecanismo principal de remoção destes compostos em ETEs por Bester (2007a), além disso, estas fragrâncias sintéticas são classificadas como compostos de baixa biodegradabilidade (JOSS *et al.*, 2006). Mesmo que não tenham sido realizadas análises da presença destes contaminantes nos lodos das ETEs analisadas, espera-se que não existam grandes diferenças de remoção, pois as plantas não apresentam diferenças significativas na idade de lodo e na concentração de sólidos suspensos dos reatores biológicos. A explicação para a grande diferença de eliminação destes compostos pode estar relacionada ao fenômeno de volatilização, uma vez que a ETE Belém utiliza sistemas mecânicos superficiais de aeração e a ETE Büsnau utiliza sistemas de aeração com bolhas finas, pois segundo Joss *et al.* (2006b) é esperado uma remoção menor que 5% de HHCB e AHTN em sistemas com bolhas finas, enquanto que sistemas com aeração superficial é esperado um grande incremento na remoção por *stripping* destes dois compostos. Porém, o HHCB-Lactona se manteve com uma concentração muito superior de 233 ng/L em relação a concentração do HHCB 0,03 ng/L. Este fato pode ser explicado pela maior solubilidade em água do metabólito em relação ao composto original, já que o HHCB-Lactona possui uma solubilidade em água quase cinco vezes maior que o HHCB e que o AHTN (Quadro 11), além disso, essa melhor eficiência de remoção poderia ser explicada pela ocorrência de uma taxa maior da transformação biológica destes compostos na ETE Belém em relação a ETE Büsnau, ocasionada pela diferença na temperatura dos dois efluentes (JOSS *et al.*, 2006b). Porém, seriam necessários mais estudos para confirmar estas indicações

referentes a diferença encontrada nas concentrações do HHCB e AHTN nos efluentes das duas ETEs. Estes estudos poderiam também demonstrar se a ocorrência de alguns poluentes clássicos como Carbofuran, Metolachlor e Clomazon, que foram encontrados apenas no efluente da ETE Belém, são despejos regulares no sistema de esgotamento da ETE ou despejos pontuais.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados de remoção dos micropoluentes emergentes pelo tratamento com CAP permitiram constatar que, conforme relatado por outros autores, vários fatores influenciaram na eficiência de remoção dos micropoluentes como: a dosagem de CAP aplicada, o tempo de contato adotado no tratamento, o tipo de CAP utilizado e as propriedades físico-químicas das substâncias a serem removidas assim como as do carvão ativado usado no tratamento. Nos experimentos realizados foi constatado que a dosagem de CAP foi o fator que mais influenciou nos desempenhos de remoção dos micropoluentes emergentes avaliados, principalmente no rol das dosagens consideradas economicamente viáveis de 5 a 20 mg/L de CAP. O tempo de contato no tratamento não apresentou influências significativas quando aumentado de 30 para 40 minutos, podendo ser adotado o tempo de 30 minutos, conforme sugerido por Metzger e Kapp (2008) sem perdas significativas de desempenho.

Com relação ao tipo de carvão ativado, apenas o carvão Merck se demonstrou significativamente inferior no desempenho de remoção dos contaminantes selecionados neste estudo. Contudo, dos outros dois carvões, o Norit SAE Super demonstrou ser levemente superior ao Silcarbon TH90-I. Com isso, foi adotado como configuração ideal o uso do carvão Norit com o tempo de contato de 30 minutos para a avaliação da remoção dos micropoluentes emergentes avaliados.

No que diz respeito à influência das propriedades físico-químicas dos micropoluentes, foi possível constatar que as substâncias com moléculas mais pesadas e/ou com os maiores valores de  $\log K_{OW}$  foram removidas com mais facilidade durante os experimentos, em relação às substâncias com valores menores de  $\log K_{OW}$  ou com baixo peso molecular, conforme relatado anteriormente por outros autores (VON GUTEN, 2006; ASANO, 2007). Porém, os resultados não permitiram estabelecer qual destes fatores possui uma maior influência na remoção dos micropoluentes emergentes avaliados neste estudo. Outro fator relatado por muitos autores, que apresenta uma grande influência na remoção de micropoluentes é a concentração de carga orgânica de fundo presente na matriz. Neste estudo, esta influência não pode ser avaliada pois foi utilizada a mesma amostra do efluente secundário da ETE Büsnau durante todos os experimentos.

Foi demonstrado através dos resultados encontrados que a adsorção com CAP pode ser considerado um processo eficiente na remoção dos micropoluentes emergentes, até mesmo dentro das dosagens consideradas economicamente viáveis, para os padrões europeus, de até 20 mg/L. Além das eficiências encontradas neste experimento pode-se levar em conta um possível ganho na eficiência de remoção na ordem de 20% pela adoção do reaproveitamento do CAP no tratamento biológico conforme relatado por Zwickenpflug *et al.* (2010), e sugerida por Metzger e Kapp (2008). Esta prática poderia ser realizada sem maiores problemas em ETEs localizadas na Alemanha ou na Suíça, pois nestes países não seriam gerados problemas com a destinação final do lodo biológico, uma vez que é comumente realizada a incineração do lodo como disposição final destes resíduos (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010), diferentemente de ETEs localizadas no Brasil, como a ETE Belém, onde a prática da reciclagem agrícola do lodo de esgoto é adotada. O uso do CAP carregado na etapa biológica inviabilizaria a destinação na agricultura, devendo, neste caso, ser dada a preferência ao tratamento com CAP sem o reaproveitamento do carvão na etapa biológica. Com isso, o CAP carregado deve ser devidamente destinado separadamente do lodo de esgoto, não inviabilizando a destinação agrícola.

Além da remoção dos micropoluentes emergentes que não são removidos por processos atualmente adotados de tratamento de efluentes, outros benefícios podem ser alcançados com adoção do tratamento com CAP, como a redução da COD presente no efluente, a eliminação de fósforo, a redução da toxicidade e da estrogenicidade do efluente e também um leve efeito de higienização do efluente (METZGER e KAPP, 2008; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010). Portanto, o processo de tratamento com CAP se mostrou como uma boa opção a ser adotada em ETEs visando a remoção de micropoluentes emergentes de seus efluentes, assim como o processo de tratamento com ozonização que é considerado por muitos autores como uma técnica viável de remoção de micropoluentes emergentes em ETEs (JOSS *et al.*, 2006b; ZWICKENPFLUG *et al.*, 2010), uma vez que comparando as duas tecnologias, elas apresentam custos de implantação e operação similares e são capazes de remover eficientemente a maioria dos micropoluentes emergentes encontrados nos efluentes de ETEs.

Porém, o processo com CAP apresentou as vantagens de que foram encontradas remoções superiores a 85%, dentro das dosagens consideradas economicamente viáveis, para os RCPOs clorados que são compostos recalcitrantes para o tratamento com ozônio (ANDRESEN *et al.*, 2007), além do fato de que o tratamento com CAP é um processo onde não ocorre oxidação dos contaminantes presentes na matriz, por isso não é esperado a ocorrência de problemas com a formação de metabólitos e subprodutos da oxidação, pois após o tratamento com CAP se os poluentes não estão presentes no efluente é possível ter certeza de que os contaminantes em questão foram removidos pela adsorção no CAP e não apenas transformados sem serem alcançadas a remoção completa destas substâncias através da mineralização. Entretanto, o tratamento com CAP apresenta a desvantagem, frente à ozonização, pela necessidade de que seja dada uma destinação final adequada ao CAP carregado utilizado no tratamento de efluentes, seja ele incorporado ou não ao lodo biológico.

Em relação ao estudo pontual realizado entre a ETE Belém, Curitiba-Brasil, e a ETE Büssau, Stuttgart-Alemanha, as ocorrências de micropoluentes emergentes nos efluentes apresentaram valores similares para a maioria dos compostos identificando diferenças significativas, principalmente para ocorrência dos PCPs HHCB, AHTN e DEET. A diferença de valores encontrada para o repelente de insetos DEET é justificada pelo fato de que as coletas realizadas na Alemanha foram no inverno quando o consumo de DEET é considerado inexistente neste país, enquanto que a coleta realizada na ETE Belém, foi num período onde o consumo de DEET é maior devido ao risco da ocorrência de doenças transmitidas por picadas de insetos, como a Dengue, no período do ano analisado.

Já para as fragrâncias sintéticas HHCB e AHTN a grande diferença de concentrações encontradas entre as duas ETEs, foram sugeridas que tenham sido motivadas pela ocorrência de uma maior eliminação por *stripping* destas substâncias na ETE Belém do que na ETE Büssau pelo fato desta planta utilizar sistemas de superficiais mecânicos de aeração onde é esperado uma eliminação muito superior por este mecanismo do que em sistemas de aeração com bolhas finas utilizado na ETE Büssau. Para os demais micropoluentes emergentes os valores encontrados nas duas ETEs vão de encontro com os valores relatados em outras ETEs em vários países do mundo por diversos autores. Como não foram encontrados valores

relatando a ocorrência do fármaco mirtazapina na literatura, pode este ser o primeiro relato da ocorrência deste fármaco em efluentes de ETEs.

Além da ocorrência dos micropoluentes emergentes foi identificado no efluente da ETE Belém a presença de poluentes considerados clássicos como o pesticida Carbofuran, os herbicidas Clomazon e Metolachlor e os fungicidas Propiconazol e Azoxystrobin.. A ocorrência destes poluentes é considerada atípica uma vez que o sistema de coleta adotado na ETE Belém é o separador, onde teoricamente não são coletadas águas pluviais, além do fato do sistema de tratamento servir uma área urbana da Região Metropolitana de Curitiba. É sugerido que a ocorrência destes contaminantes poderia ter sido ocasionada por um lançamento clandestino pontual ou por um lançamento contínuo provavelmente de fonte industrial ainda não identificada.

Para a constatação da ocorrência de uma maior remoção dos micropoluentes emergentes HHCB e AHTN, pelo processo de tratamento adotado pela ETE Belém em relação à ETE Büssau, sugere-se a realização de novas análises nas ETEs, porém desta vez, com amostras também dos efluentes bruto das duas ETEs, com estas análises poderia ser identificado se a ocorrência dos poluentes clássicos na ETE Belém são oriundos de alguma atividade não identificada ou se trataram da ocorrência de um evento pontual.

Após a realização deste trabalho é possível estabelecer algumas recomendações futuras para continuidade nos trabalhos realizados, sendo listadas a seguir:

- a) Dada a comprovação em bancada da eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes do efluente secundário da ETE Büssau pelo processo de adsorção em CAP, recomenda-se como próxima etapa de pesquisa a realização de estudos em escala piloto, a fim de constatar a eficiência de remoção destes contaminantes em uma escala mais próxima da realidade, assim como avaliar a configuração operacional ideal para a ETE Büssau, seja com ou sem o reaproveitamento do CAP na etapa biológica. Pode-se buscar também o desenvolvimento de experiências operacionais através da planta piloto, pois esta permitiria a operação de fluxo contínuo, diferentemente do sistema em batelada utilizado nos ensaios em bancada. Através disso, poderão ser

estabelecidos os parâmetros de operação como: dosagem ótima de CAP, tempo ideal de contato no reator de adsorção e de permanência do CAP no tratamento e do dimensionamento do sistema de tratamento com CAP.

- b) Estudar a viabilidade do uso do tratamento com CAP através do uso do reator de adsorção e sistema de separação do carvão durante o tratamento de água. O uso do CAP durante o tratamento de água vem sendo apenas estudado ou adotado com a dosagem do CAP juntamente com o agente coagulante/floculante e desta forma possui um tempo de retenção total no sistema de aproximadamente 4 horas, sendo retirado do sistema nos decantadores ou nos sistemas de filtração das ETAs, Com esta configuração não se utiliza totalmente a capacidade adsortiva do CAP. Através da adoção do tratamento do CAP a jusante da etapa de clarificação, em analogia a técnica utilizada no tratamento de esgoto, pode-se obter um maior carregamento do CAP e com isso uma maior efetividade do tratamento. Além disso, pode-se, fazer o reaproveitamento do CAP em excesso da etapa de adsorção na etapa de floculação e alcançar um maior aproveitamento da capacidade adsortiva do CAP.
- c) Para a ETE Belém e outros sistemas da SANEPAR recomenda-se a realização de uma campanha de análises mais extensiva, a fim de avaliar se a ocorrência de micropoluentes emergentes nas ETEs segue os mesmos padrões encontrados em sistemas avaliados em outros países como a Alemanha, EUA e Canadá. Além de avaliar a eficiência de remoção destes micropoluentes emergentes em outros sistemas de tratamento que utilizam outras tecnologias de tratamento que são usualmente utilizadas no Paraná como reatores Anaeróbios de Leito Fluidizado, Filtros biológicos, Flotação, Lagoas e Filtros Anaeróbios.
- d) Uma vez que apenas foram identificados custos para implantação do sistema de tratamento com CAP para a realidade europeia, recomenda-se estabelecer os custos necessários para implantação e operação do sistema de tratamento com CAP no Brasil, a fim de estabelecer os parâmetros necessários para a realização de estudo de viabilidade econômica deste tratamento para a realidade brasileira.

## REFERÊNCIAS

ABE, A.; ISHII, S. **Monitoring of External- Use Pharmaceuticals in the Tama River Basin in Japan and Evaluation of Removal Efficiency of Chlorination.** Journal of Japan Society on Water Environment, v.33, 2010.

ACTIVBRAS. **Generalidades do Carvão Ativado.** Disponível em: <http://www.activbras.com.br/generalidades.html>. Acesso em: 28/10/10.

ALDER, A. C.; BRUCHET, A.; CARBALLA, M.; CLARA, M.; JOSS, A.; LÖFLER, D.; McARDELL, C. S.; MIKSCH, K.; OMIL, F.; TUHKANEN, T.; TERNER, T.A. Consumption and Occurrence. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management.** London: IWA Publishing, 2006.

ALT, K.; MAURITZ, A. **Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim.** Korrespondenz Abwasser, Abfall, v. 57, 2010.

ANDRESEN, J. S.; WEIGEL, S.; BESTER, K. Organophosphates Flame-retardants and Plasticizers. In: BESTER, K. **Personal Care Compounds in the Environment Pathways, Fate and Methods for Determination.** 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.** Chemosphere, v.50, 2003.

ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Water reuse: issues, technologies and applications.** Mc Graw Hill, 2007.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. **Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom.** Science of the Total Environment, v.333, 2004.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon and its Surface Structure.** Activated Carbon Adsorption. USA: Taylor & Francis Group, 2005.

BATT, A. G.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S. **Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges.** Environmental Pollution, v.142, 2006.

BARNES, K. K.; CHRISTENSON, S. C.; KOLPIN, D. W.; FOCAZIO, M. J.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; BARBER, L. B. **Pharmaceuticals and Other Organic Waste Water Contaminants Within a Leachate Plume Downgradient of a Municipal Landfill.** Ground Water Monitoring & Remediation, v.24, 2004.

BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; BARBER, L. B.; FOCAZIO, M. J. **Studies Examine Contaminants: Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in ground water resources.** Natl Drill Mag, v.26, 2005.

BARTELT-HUNT, S.; SNOW, D. D.; DAMON, T.; SCHOCKLEY, J.; HOAGLAND, K. **The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska.** Environmental Pollution, v.157, 2009.

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

BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. **Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimized lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment.** Water Research, v. 40, 2006.

BERSET, J. D.; KUPPER, T.; ETTER, R.; TARRADELLAS, J. **Considerations about enantioselective transformation of polycyclic musks in wastewater, treated wastewater and sewage sludge and analysis of their fate in a sequencing batch reactor plant.** Chemosphere, v. 57, 2004.

BESTER, K. **Polycyclic musks in the Ruhr catchment area – transport, discharges of waste water, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone.** J. Environ. Monit., v.7, 2005.

BESTER, K. Synthetic Fragrance Compounds in the Environment. In: BESTER, K. **Personal Care Compounds in the Environment** Pathways, Fate and Methods for Determination. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007a.

BESTER, K. Diverse Compounds. In: BESTER, K. **Personal Care Compounds in the Environment** Pathways, Fate and Methods for Determination. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007b.

BIDWELL, J. R.; BECKER, C.; HENSLEY, S.; STARK, R.; MEYER, M. T. **Occurrence of Organic Wastewater and Other Contaminants in Cave Streams in Northeastern Oklahoma and Northwestern Arkansas.** Arch Environ Contam Toxicol, v. 58, 2010.

BITSCH, N.; DUDAS, C.; KÖRNER, W.; FAILING, K.; BISELLI, S.; RIMKUS, G.; BRUNN, H. **Estrogenic Activity of Musk Fragrances Detected by the E-screen Assay Using Human MCF-7 Cells.** Arch. Environ. Contam. Toxicol., v.43, 2002.

BLAC – BUND/LÄNDERAUSSCHUSS FÜR CHEMIKALIENSICHERHEIT. **Arzneimittel in der Umwelt Auswertung der Untersuchungsergebnisse.** Publikationsfreigabe durch die 32. Amtschefkonferenz (ACK), Berlin, 2003.

BRENNAN, J. K. de *et al.* **Water in porous carbons – Review.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v 187-188, 2001.

BROWNLEE, B. G.; CAREY, J. H.; MACLNNIS, G. A.; PELLIZZARI, I. T. **Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles.** Environmental Toxicology and Chemistry, v.11(8), 1992.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. R. **Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters.** Environ. Sci. Technol., v.37, 2003a.

BUERGE, I. J.; BUSER, H. R.; MÜLLER, M. D.; POIGER, T. **Behavior of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Lakes, Two Potential Anthropogenic Markers for Domestic Wastewater in Surface Waters.** Environ. Sci. Technol., v.37, 2003b.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. R. **Combined Sewer Overflows to Surface Waters Detected by the Anthropogenic Marker Caffeine.** Environ. Sci. Technol., v.40, 2006.

BUFFLE, M-C.; GALLI, S.; VON GUNTEN, U. **Enhanced Bromate Control during Ozonation: The Chlorine-Ammonia Process.** Environ. Sci. Technol., v.38, 2004.

BUNDY, M. M.; DOUCETTE, W. J.; MCNEILL, L.; ERICSON, J. F. **Removal of pharmaceuticals and related compounds by bench-scale drinking water treatment system.** Journal of Water Supply: Research and Technologie, v 56.2, 2007.

BUSCH, M.; MICKOLS, W. E.; **Reducing energy consumption in seawater desalination.** Desalination, v. 165, 2004.

BUSER, H-R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. **Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake.** Environmental Science & Technology, v.32, 1998.

CALGON. **Activated Carbons Principles; Activated Carbon What it is, How it Works.** Disponível em: <http://www.calgoncarbon.com/solutions/literature.html>. Acesso em: 17/02/11.

CEFIC. **Flame retardant market statistics.** Disponível em: <http://www.cefic-efra.com/content/Default.asp?PageID=200>. Acesso em: 11/03/11.

CÉSPEDES, R.; LACORTE, S.; GINEBRADA, A.; BARCELÓ, D. **Chemical monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the Ter River basin (Catalonia, N. E. Spain).** Anal. Bioanal. Chem., v.385, 2006.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. **Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants.** Water Research, v.39, 2005.

CLEUVERS, M. **Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects.** Toxicology Letters, v.142, 2003.

COMISSÃO EUROPÉIA. **EU Risk Assessment Report, Tris(2-chloro-1-methylethyl) Phosphate, TCPP.** Disponível em: ORATS (Online European Risk Assessment Tracking System), 2008a.

COMISSÃO EUROPÉIA. **EU Risk Assessment Report, Tris[(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl) Phosphate, TDCP.** Disponível em: ORATS (Online European Risk Assessment Tracking System), 2008b.

COMISSÃO EUROPEIA. **EU Risk Assessment Report, Tris(2-chloroethyl) Phosphate, TCEP**. Disponível em: ORATS (Online European Risk Assessment Tracking System), 2009.

COSTANZO, S. D.; WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; SANDSTROM, M. W. **Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments?**. Science of the Total Environment, v. 384, 2007.

DAGENAIS, C.; AVDEEF, A.; TSINMAN, O.; DUDLEY, A.; BELIVEAU, R. **P-glycoprotein deficient mouse *in situ* blood-brain barrier permeability and its prediction using an *in combo* PAMPA model**. European Journal of Pharmaceuticals Sciences, v. 38, 2009.

DE WEVER, H.; VERACHTERT, H. **Biodegradation and Toxicity of Benzothiazoles**. Water Research, v.31(11), 1997.

DE WEVER, H.; BESSE, P.; VERACHTERT, H. **Microbial transformations of 2-substituted benzothiazoles**. Appl. Microbiol. Biotechnol, v.57, 2001.

DROTAR, A.; BURTON, G. A.; TEVERNIER, J. E.; FALL, R. **Widespread Occurrence of Bacterial Thiol Methyltransferases and Biogenic Emission of Methylated Sulfur Gases**. Applied and Environmental Microbiology, v. 53(7), 1987.

DSIKOWITZ, L.; SCHWARZBAUER, J.; LITTKE, R. **Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany)**. Organic Geochemistry, v.33, 2002.

FENT, K. Effect of Pharmaceuticals on Aquatic Organisms. In: KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. 3. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

FERRARI, B.; PAXÉUS, N.; GIUDICE, R. L.; POLLIO, A.; GARRIC, J. **Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepina, clofibric acid, and diclofenaco**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.55, 2003.

FERRARI, B.; MONS, R.; VOLLAT, B.; FRAYSSE, B.; PAXÉUS, N.; GIUDICE, R. L.; POLLIO, A.; GARRIC, J. **Environmental Risk Assessment of Six Human Pharmaceuticals: Are the Current Environmental Risk Assessment Procedures**

**Sufficient for the Protection of the Aquatic Environment?** Environmental Toxicology and Chemistry, v.23, 2004.

FÖLLMANN, W.; WOBER, J. **Investigation of cytotoxic, genotoxic, mutagenic, and estrogenic effects of the flame retardants tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) and tris-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP) in vitro.** Toxicology Letters, v.161, 2006.

FRANKE, S.; MEYER, C. HEINZEL, N.; GATERMAN, R.; HÜHNERFUSS, H., RIMKUS, G.; KÖNIG, W. A.; FRANCKE, W. **Enantiomeric Composition of the Polycyclic Musk HHCB and AHTN in Different Aquatic Species.** Chirality, v.11, 1999.

FRIES, E.; PÜTTMANN, W. **Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany.** J. Environ. Monit. v.3, 2001.

FRIES, E.; PÜTTMANN, W. **Monitoring of three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany).** Journal Environ. Monit. v.5, 2003.

FROEHNER, S.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S.; ROSA, E. C. **Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers.** Water Air Soil Pollut., v.210, 2010.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. **Inputs of Domestic and Industrial Sewage in Upper Iguassu, Brazil Identified by Emerging Compounds.** Water Air Soil Pollut., v.215, 2011.

FROMME, H.; OTTO, T.; PILZ, K. **Polycyclic Musk Fragrances in Different Environmental Compartments in Berlin (Germany).** Water Research, v.35, 2001.

GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. T.; WERNER, S. L. **Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination.** Environ. Sci. Technol., v.39, 2005.

GUO, Y. C.; KRASNER, S. W. **Occurrence of Primidone, Carbamazepine, Caffeine, and Precursors for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water Sources Impacted by Wastewater.** Journal of the American Water Resources Association, v.45(1), 2009.

HEBERER, T.; GRAMER, S.; STAN, H. –J. **Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part III: Determination of Synthetic Musks in Berlin Surface Water Applying Solid-phase Microextraction (SPME) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).** Acta hydrochim. hydrobiol., v.27, 1999.

HEBERER, T. **Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas – A Review.** Acta hydrochim. hydrobiol. v.30, 2002a.

HEBERER, T. **Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water.** Journal of Hydrology, v.266, 2002b.

HEBERER, T.; FELDMANN, D. **Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenaco and carbamazepina in municipal sewage effluents – modeling versus measurements.** Journal of Hazardous Materials, v.122, 2005.

HOLLENDER, J.; ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; MCARDELL, C. S.; ORT, C.; SINGER, H.; GUNTEN, U. V.; SIEGRIST, H. **Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration.** Environ. Sci. Technol., v.43, 2009.

HORII, Y.; REINER, J. L.; LOGANATHAN, B. G.; KUMAR, K. S.; SAJWAN, K.; KANNAN, K. **Occurrence and fate of polycyclic musks in wastewater treatment plants in Kentucky and Georgia, USA.** Chemosphere, v.68, 2007.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G-Y.; VON GUNTEN, U. **Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes.** Environ. Sci. Technol., v. 37, 2003.

HUBER, M. M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. **Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study.** Environ. Sci. Technol., v.39, 2005.

HUTCHINS, S. R.; TOMSON, M. B.; WILSON, J. T.; WARD, C. H. **Microbial Removal of Wastewater Organic Compounds as a Function of Input Concentration in Soil Columns.** Applied and Environmental Microbiology, v.48(5), 1984.

ISWA – Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft – Universität Stuttgart. **Schema Biologische Abwasserreinigung**. Disponível em: [http://www.iswa.uni-stuttgart.de/lfkw/fliess\\_Schema/index.html](http://www.iswa.uni-stuttgart.de/lfkw/fliess_Schema/index.html). Acesso em: 22/03/11

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

JOSS, A.; CARBALLA, M.; KREUZINGER, N.; SIEGRIST, H.; ZABCZYNSKI, S. Wastewater Treatment. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA Publishing, 2006b.

JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A. C.; GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. **Removal of pharmaceutical and fragrances in biological wastewater treatment**. Water Research, v.39, 2005.

JUNGCLAUS, G. A.; GAMES, L. M.; HITES, R. A. **Identification of Trace Organics Compounds in Tire Manufacturing Plant Wastewaters**. Analytical Chemistry, v.48(13), 1976.

KALLENBORN, R.; GATERMANN, R.; NYGARD, T.; KNUTZEN, J.; SCHLABACH, M. **Synthetic Musks in Norwegian Marine Fish Samples Collected in the Vicinity of Densely Populated Areas**. Fresenius Environmental Bulletin, v.10, 2001.

KANNAN, K.; REINER, J. L.; YUN, S. H.; PERROTTA, E. E.; TAO, L.; JOHNSON-RESTREPO, B.; RODAN, B. D. **Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States**. Chemosphere, v.61, 2005.

KAWAMURA, S. **Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities**. 2. ed. E.U.A.: John Wiley e Sons, 2000.

KEVEKORDES, S.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; DIEZ, M.; DUNKELBERG, H. **In vitro genotoxicity of polycyclic musk fragrances in the micronucleus test**. Mutation Research, v. 395, 1997.

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

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. **Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, 2007.

KLOEPFER, A.; JEKEL, M.; REEMTSMA, T. **Occurrence, Sources, and Fate of Benzothiazoles in Municipal Wastewater Treatment Plants.** *Environ. Sci. Technol.* V. 39, 2005.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance.** *Environ. Sci. Technol.*, v.36, 2002.

KUMATA, H.; SANADA, Y.; TAKADA, H.; UENO, T. **Historical trends of N-Cyclohexil-2-benzothiazoline, 2-(4-Morpholinyl)benzothiazole and Other Anthropogenic Contaminants in the Urban Reservoir Sediment Core.** *Environ. Sci. Technol.*, v.34, 2000.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary.**  
In: KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks.** 3. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

KUPPER, T.; BERSET, J. D.; ETTER-HOLZER, R.; FURRER, R.; TARRADELLAS, J. **Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland.** *Chemosphere*, v.54, 2004.

LEE, C. O.; HOWE, K. J.; THOMSON, B. M. **State of Knowledge of Pharmaceutical, Personal Care Product, and Endocrine Disrupting Compound Removal during Municipal Wastewater Treatment.** Report to New Mexico Environment Department, University of New Mexico, 2009.

LEE, H. B.; PEART, T. E.; SARAFIN, K. **Occurrence of Polycyclic and Nitro Musks Compounds in Canadian Sludge and Wastewaters Samples.** *Water Qual. Res. J. Canada*, v.38, 2003.

LIN, A. Y. C.; YU, T. S.; LATEEF, S. K. **Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment process in Taiwan.** Journal of Hazardous Materials, v.167, 2009.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. **Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada.** Science of the Total Environment, v. 367, 2006.

LORAINE, G. A.; PETTIGROVE, M. E. **Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California.** Environ. Sci. Technol., v. 40, 2006.

MALDOVAN, Z.; CHIRA, R.; ALDER, A. C. **Environmental exposure of pharmaceuticals and musk fragrances in the Somes River before and after upgrading the municipal wastewater treatment plant Cluj-Napoca, Romania.** Environ. Sci. Pollut. Res., v.16, 2009.

MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H. F. **Reúso de Água.** 1. ed. Barueri: Editora Manole, 2003.

MARKLUND, A.; ANDERSSON, B.; HAGLUND, P. **Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants.** Environ. Sci. Technol., v.39, 2005.

MARTINEZ-CARBALLO, E.; GONZALEZ-BARREIRO, C.; SITKA, A.; SCHARF, S.; GANS, O. **Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria.** Science of the Total Environment, v.388, 2007.

MASSCHELEIN, W. J. Adsorption. In: DEKKER, M. **Unit Processes in Drinking Water Treatment.** Nova Iorque, E.U.A.,1992.

MERSCH-SUNDERMANN, V.; KEVEKORDES, S.; JENTER, C. **Testing of SOS induction of artificial polycyclic musk fragrances in *E. coli* PQ37 (SOS chromotest).** Toxicology Letters, v.95, 1998.

MERSCH-SUNDERMANN, V.; KEVEKORDES, S.; JENTER, C. **Lack of Mutagenicity of Polycyclic Musk Fragrances in *Salmonella typhimurium*.** Toxicology in Vitro, v.12, 1998.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering treatment and reuse**. 4 th ed. McGrawHill, 2003.

METCALFE, C. D.; MIAO, X. S.; HUA, W.; LETCHER, R.; SERVOS, M. Pharmaceuticals in the canadian environment. In: KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.

METCALFE, C. D.; MIAO, X. S.; KOENIG, B. G.; STRUGER, J. **Distribution of Acidic and Neutral Drugs in Surface Waters near Sewage Treatment Plants in Lower Great Lakes, Canada**. Environmental Toxicology and Chemistry, v.22, 2003.

METZGER, S.; KAPP, H. **Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen**. VSA – Fachtagung vom 28. Oktober, 2008.

MIAO, X. S.; METCALFE, C. D.; **Determination of carbamazepine and Its Metabolites in Aqueous Samples Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry**. Anal. Chem., v.75, 2003.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. Carbon, v.2, 2004.

NALECZ-JAWACKI, G.; PERSOONE, G. **Toxicity of Selected Pharmaceuticals to the Anostracan Crustacean *Thamnocephalus platyrus***. Environ. Sci. & Pollut. Res., v.13(1), 2006.

NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. **Pharmaceuticals chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment**. Water Research, v.40, 2006.

NAKATA, H. **Occurrence of Synthetic Musk Fragrances in Marine Mammals and Sharks from Japanese Coastal Waters**. Environ. Sci. Technol., v.39, 2005.

NAKATA, H.; SASAKI, H.; TAKEMURA, A.; YOSHIOKA, M.; TANABE, S.; KANNAN, K. **Bioaccumulation, Temporal Trend, and Geographical Distribution of Synthetic Musks in the Marine Environment**. Environ. Sci. Technol., v.41, 2007.

NAWROCKI, S. T.; DRAKE, K. D.; WATSON, C. F.; FOSTER, G. D.; MAIER, K. J. **Comparative Aquatic Toxicity Evaluation of 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazole and Selected Degradation Products Using *Ceriodaphnia magna***. Arch. Environ. Contam. Toxicol., v.48, 2005.

NOWOTNY, N.; EPP, B.; VON SONNTAG, C.; FAHLENKAMP, H. **Quantification and Modeling of the Elimination Behavior of Ecologically Problematic Wastewater Micropollutants by Adsorption on Powdered and Granulated Activated Carbon**. Environ. Sci. Technol., v.41, 2007.

PEDERSEN, J. A.; SOLIMAN, M.; SUFFET, I. M. **Human Pharmaceuticals, Hormones, and Personal Care Product Ingredients in Runoff from Agricultural Fields Irrigated with Treated Wastewater**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.53, 2005.

PEREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGUERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway**. Environ. Sci. Technol., v.39, 2005.

PETROVA, G. S. **Elimination of ten organic micropollutants in water via advanced oxidation processes (AOPs)**. Department of Chemistry – University Duisburg – Essen. Duisburg, Germany, 2010.

POIGER, T.; BUSER, H-R.; MÜLLER, M. D. **Photodegradation of the pharmaceutical drug Diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling**. Environmental Toxicology and Chemistry, v.20, 2001.

PUBCHEM. **Pubchem Structure Search**.  
Disponível em <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/search.cgi>  
Acesso em: 12/04/2011.

QUEDNOW, K.; PÜTTMANN, W. **Organophosphates and Synthetic Musk Fragrances in Freshwater Streams in Hessen/Germany**. Clean, v.36, 2008.

QUEDNOW, K.; PÜTTMANN, W. **Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements**. Environ. Sci. Pollut. Res., v.16, 2009.

QUINTANA, J. B.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. **Pathways and metabolites of microbial degradation of selected pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor.** Water Research, v. 39, 2005.

RAMIREZ, A. J.; BRAIN, R. A.; USENKO, S.; MOTTALEB, M. A.; O'DONNELL, J. G.; STAHL, L. L.; WATHEN, J. B.; SNYDER, B. D.; PITT, J. L.; PEREZ-HURTADO, P.; DOBBINS, L. L.; BROOKS, B. W.; CHAMBLISS, K. **Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Fish: Results of a National Pilot Study in the United States.** Environmental Toxicology and Chemistry, v.28, 2010.

REDDY, C. M.; QUINN, J. G. **Environmental Chemistry of Benzothiazoles Derived from Rubber.** Environ. Sci. Technol., v.31, 1997.

REGNERY, J; PÜTTMANN, W. **Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany.** Water Research, v.44, 2010a.

REGNERY, J; PÜTTMANN, W. **Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff.** Chemosphere, v.78, 2010b.

REEMTSMA, T.; FIEHN, O.; KALNOWSKI, G.; JEKEL, M. **Microbial Transformations and Biological Effects of Fungicide-Derived Benzothiazoles Determined in Industrial Wastewater.** Environ. Sci. Technol.,v.29, 1995.

REEMTSMA, T.; WEISS, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; GONZÁLES, S.; BARCELO, D.; VENTURA, F.; KNEPPER, T. P. **Polar Pollutants Entry into Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective.** Environ. Sci. Technol., v.40, 2006.

REEMTSMA, T.; QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; GÁRCIA-LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. **Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water in air: I. Occurrence and fate.** Trends in Analytical Chemistry, v.27(9), 2008.

REINER, J. L.; KANNAN, K. **Polycyclic Musks in Water, Sediment, and Fishes from the Upper Hudson River, New York, USA.** Water Air Soil Pollut., v.214, 2011.

REN, X.; LEE, Y. J.; HAN, H. J.; KIM, I. S.; **Effect of tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) at environmental concentration on the levels of cell cycle regulatory**

**protein expression in primary cultured rabbit renal proximal tubule cells.** Chemosphere, v.74, 2008.

RICKING, M.; SCHWARZBAUER, J.; HELLOU, J.; SVENSON, A.; ZITKO, V. **Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden – first results.** Marine Pollution Bulletin, v.46, 2003.

RIMKUS, G. G.; WOLF, M. **Polycyclic Musk Fragrances in Human Adipose Tissue and Human Milk.** Chemosphere, v.33, 1996.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; REEMTSMA, T. **Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry Determination of Nonionic Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Wastewater Samples.** Anal. Chem., v.77, 2005.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 76-77, 1998.

RXLIST. **The Internet Drug Index.** Disponível em <http://www.rxlist.com>  
Acesso em: 20/03/11.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H. J.; BLANKENHORN, I. **Pharmaceuticals in groundwaters Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany.** Journal of Chromatography A, v.938, 2001.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; CALLEJÓN, M.; ALONSO, E. **Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain).** Journal of Hazardous Materials, v.164, 2009.

SCHAAR, H.; CLARA, M.; GANS, O.; KREUZINGER, N. **Micropollutant removal during biological wastewater treatment and subsequent ozonation step.** Environmental Pollution, v.158, 2010.

SCHMIDT-TRAUB, H. **Preparative Chromatography of fine chemicals and pharmaceuticals agents.** 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005.

SCHUERS, R. H. M. M.; QUAEDACKERS, M. E.; SEINEN, W.; VAN DER BURG, B. **Transcriptional Activation of Estrogen Receptor ER $\alpha$  and ER $\beta$  by Polycyclic**

**Musks Is Cell Type Dependent.** Toxicology and Applied Pharmacology, v.183, 2002.

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

SCHWARZBAUER, J.; RICKING, M. **Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures.** Environ. Sci. Pollut. Res., v.17, 2010.

SEILER, R. A.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. **Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells.** Ground Water, v.37, 1999.

SEINEN, W.; LEMMEN, J. G.; PIETERS, R. H. H.; VERBRUGGEN, E. M. J.; VAN DER BURG, B. **AHTN and HHCB show weak estrogenic – but no uterotrophic activity.** Toxicology Letters, v.111, 1999.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; OH, J. E. **Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea.** Environmental Pollution, v.158, 2010.

SIMONICH, S. L.; BEGLEY, W. M.; DEBAERE, G.; ECKHOFF, W. S. **Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater.** Environ. Sci. Technol., v.34, 2000.

SIMONICH, S. L.; FEDERLE, T. W.; ECKHOFF, W. S.; ROTTIERS, A.; WEBB, S.; SABALANIUS, D.; WOLF, W. **Removal of Fragrance Materials during U.S. and European Wastewater Treatment.** Environ. Sci. Technol., v.36, 2002.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEINER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. **Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals.** Desalination, v.202, 2007.

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

STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. D.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. **Efficiency of conventional drinking-water-treatment process in removal of pharmaceuticals and other organic compounds.** Science of the Total Environment, v.377, 2007.

STAMATELATOU, K.; FROUDA, C.; FOUNTOULAKIS, M.S.; DRILLIA, P.; KORAROS, M.; LYBERATOS, G. **Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine.** Water Science and Technology: Water Supply, v.3, 2003.

STEINBERG, P.; FISCHER, T.; ARAND, M.; PARK, E.; ELMADFA, I.; RIMKUS, G.; BRUNN, H.; DIENES, H. –P. **Acute hepatotoxicity of the polycyclic musk 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (AHTN).** Toxicology Letters, v.111, 1999.

STEINBERG, P.; ZSCHALER, I.; THOM, E.; KUNA, M.; WÜST, G.; SCHÄFER-SCHWEBEL, A.; MÜLLER, R.; KRAMER, P. –J.; WEIßE, G. **The polycyclic musk 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene lacks liver tumor initiating and promoting activity in rats exposed to human-relevant doses.** Arch Toxicol, v.75, 2001.

STRUNKHEIDE, J. **Wie können Arzneimittel aus dem Abwasser kostengünstig entfernen werden?** In: 2. Moosburger Umwelttechnikforum: "Effizienz auf Klarängen". Moosburger: Fachtagung des Bayerischen Instituts für Umwelt und Klärangentechnologie BIUKAT e.V. und der Bayerischen Verwaltungsschule., 2008.

STÜLTEN, D.; ZÜLKE, S.; LAMSCHÖFT, M.; SPITELLER, M. **Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents.** Science of The Total Environment, v.405, 2008.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. **Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil.** The Science of the Total Environment, v.225, 1999.

SUDAKIN, D. L.; TREVATHAN, W. R. **DEET: A Review and Update of Safety and Risk in the General Population.** Journal of Toxicology – Clinical Toxicology, v.41, 2003.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S. B.; YU, G. **Rapid determination of pharmaceuticals from multiple therapeutic classes in wastewater by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry.** Chinese Sci Bull, v. 54, 2009.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. **Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China.** Water Research, v.44, 2010.

SYRACUSE RESEARCH CORPORATION. **Interactive PhysProp Database Demo.** **Disponível em:** <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>  
Acesso em: 10/04/2011.

TERNES, T.A.; GIGER, W.; JOSS, A. Introduction. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management.** London: IWA Publishing, 2006.

TERNES, T. A.; BONERZ, M.; HERRMANN, N.; LÖFFLER, D.; KELLER, E.; LACIDA, B. B.; ALDER, A. C. **Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS and GC/MS.** Journal of Chromatography A, v. 1067, 2005.

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

TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; McDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. **Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?.** Water Research, v.37, 2003.

TERNES, T. A., Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In: DAUGHTON, G. C.; JONES-LEPP, T. L. **Pharmaceuticals and Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues.** Washington: American Chemical Society, ACS Symposium Series 791, 2001.

THACKER, P. D. **Pharmaceuticals data elude researchers.** Environmental Science & Technologie, v.139, 2005.

THOMAS, P. M.; FOSTER, G. D. **Tracking Acidic Pharmaceuticals, Caffeine, and Triclosan Through the Wastewater Treatment Process.** Environmental Toxicology and Chemistry, v.24, 2005.

TISCH, M.; SCHMEZER, P.; FAULDE, M.; GROH, A.; MAIER, H. **Genotoxicity studies on permethrin, DEET and diazinon in primary human nasal mucosal cells.** Eur Arch Otorhinolaryngol, v. 259, 2002.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MÜLLER, S. R. **Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters.** Environmental Science & Technology, v.37, 2003.

TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; REXING, D. J.; SNYDER, S. A. **Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry.** Chemosphere, v. 65, 2006.

TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; DREWES, J. E.; SNYDER, S. A. **Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 1190, 2008.

TRIEBSKORN, R.; CASPER, H.; HEYD, A.; EIKEMPER, R.; KÖHLER, H.-R.; SCHWAIGER, J. **Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco. Part II. Cytological effects on liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*).** Aquatic Toxicology, v.68, 2004.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration eligibility decision (RED) for DEET, EPA 738-R-98-010.** Washington, DC, 1998.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **ECOTOX database. Disponível em:** [http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick\\_query.htm](http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm). Acesso em: 30/03/2011.

VANDERFORD, B. J.; PEARSON, R. A.; REXING, D. J., SNYDER, S. A. **Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry.** Anal. Chem., v.75, 2003.

VERLIEFDE, A. R. D.; HEIJMAN, S. G. J.; CORNELISSEN, E. R.; AMY, G.; VAN DER BRUGGEN, B.; VAN DIJK; J. C. **Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutical active compounds in surface water.** Water Research, v.41, 2007.

VIENO, N. M.; HÄRKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. **Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant.** Environment Science Technologie, v.41, 2007.

VON GUTEN, U. **Ozonation of drinking water: Part I.** Oxidation kinetics and product formation. Water Research, v.37, 2003a.

VON GUTEN, U. **Ozonation of drinking water: Part II.** Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Research, v.37, 2003b.

VON GUTEN, U.; JANEX-HABIBI, M-L.; TERNES, T. A.; WEBER, L. Removal of PPCP During Drinking Water Treatment. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management.** London: IWA Publishing, 2006.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto.** 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

XING, W.; NGO, H. H.; KIM, S. H.; GUO, W. S.; HAGARE, P. **Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater.** Bioresource Technology, v.99, 2008.

YUNES, S. **Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular.** Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1998.

WANG, X.; GRADY Jr., C. P. L. **Effects of biosorption and dissolution on the biodegradation of di-n-butyl phthalate.** Water Environment Research, v.67, 1995.

WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HÜHNERFUSS, H. **Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clorifibric acid, caffeine and DEET in the North Sea.** The Science of the Total Environment, v.295, 2002.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. **Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites.** Chemosphere, v.56, 2004.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. **Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Products Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Process.** Environment Science and Technologie v. 39, 2005.

ZENG, E. Y.; TRAN, K.; YOUNG, D. **Evaluation of Potential Molecular Markers for Urban Stormwater Runoff.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 90, 2004.

ZHANG, Y.; GEIßEN, S.; GAL, C. **carbamazepina and diclofenaco: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies.** Chemosphere, v.78, 2008.

ZWICKENPFLUG, B.; BÖHLER, M.; STERKELE, B.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TRABER, J.; GUJER, W.; BEHL, M.; DORUSCH, F.; HOLLENDER, J.; TERNES, T.; FINK, G. **Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser: Abschlussbericht.** Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwassereinigung und Gewässerschutz, Düdendorf, 2010.

## APÊNDICE

TABELA 15 – RESULTADOS DOS FÁRMACOS, E DOS PCPs EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP

Experimento	diclofenaco (ng/L)	carbamazepina (ng/L)	cafeína (ng/L)	lidocaína (ng/L)	mirtazapina (ng/L)	HHBB (ng/L)	HHCB-Lactona (ng/L)	AHTN (ng/L)	DEET (ng/L)
J1	77,3	87,9	10,9	27,7	10,3	419,3	370,4	46,6	34,3
J2	40,1	43,6	9,1	10,9	5,3	219,8	170,3	20,1	24,8
J3	8,8	8,2	12,6	1,4	<1,9	56,3	41,7	7,7	7,8
J4	<5,8	<6	6,7	<1,2	<1,9	16,5	12,4	3,6	<5,6
J5	73,0	79,0	13,2	23,1	11,7	360,8	300,2	34,0	32,6
J6	25,4	34,5	17,5	7,3	4,1	148,4	108,6	11,2	18,5
J7	7,0	<6	11,9	<1,2	<1,9	29,7	22,1	3,5	<5,6
J8	<5,8	<6	18,2	<1,2	<1,9	17,6	13,5	4,9	<5,6
J9	57,4	73,3	28,6	16,1	8,3	275,2	241,6	22,5	30,0
J10	22,9	32,0	10,9	5,6	2,8	122,6	94,6	7,6	17,9
J11	11,2	6,4	20,6	1,7	<1,9	46,2	34,1	4,2	7,8
J12	<5,8	<6	5,3	<1,2	<1,9	13,5	10,7	4,1	<5,6
J13	89,3	101,9	18,8	34,2	12,7	379,9	388,9	38,3	36,4
J14	62,2	64,4	14,9	19,2	7,3	247,6	227,1	22,5	28,3
J15	22,5	18,2	9,1	5,1	2,6	101,8	81,8	7,6	12,4
J16	<5,8	<6	8,4	<1,2	<1,9	31,6	20,9	3,9	<5,6
J17	104,6	105,2	14,6	34,1	13,0	333,7	318,6	34,4	42,2
J18	51,0	41,8	7,3	10,8	5,7	188,7	163,0	14,5	20,7
J19	18,2	11,8	9,0	2,6	1,4	74,1	55,6	6,3	9,4
J20	<5,8	<6	8,7	<1,2	<1,9	32,1	17,8	4,4	<5,6
J21	82,5	75,4	13,9	30,9	11,7	344,1	390,5	33,7	34,6
J22	44,9	39,0	13,1	10,4	4,0	188,1	178,6	14,7	21,7
J23	8,3	<6	8,2	1,5	<1,9	54,3	40,5	4,2	6,5
J24	<5,8	<6	5,6	<1,2	<1,9	17,5	12,8	2,6	<5,6
J25	87,7	110,1	16,4	48,9	15,8	469,6	530,8	55,6	40,2
J26	60,2	83,6	12,0	33,2	11,5	362,3	364,4	36,7	33,8
J27	31,3	38,5	9,1	13,5	7,6	204,0	181,8	16,2	20,2
J28	9,8	7,9	6,8	3,1	1,4	81,8	54,2	8,3	6,9
J29	87,1	104,3	17,3	46,7	15,5	413,6	492,5	50,0	40,1
J30	60,7	70,3	12,2	27,0	9,6	301,5	301,0	30,9	31,8
J31	28,4	23,8	7,5	8,4	3,1	144,6	131,3	13,6	15,0
J32	6,5	<6	6,0	2,0	<1,9	45,9	35,4	8,0	<5,6
J33	95,6	81,7	14,9	42,5	16,6	411,4	498,0	49,1	35,2
J34	52,2	62,0	10,6	17,3	7,0	249,3	243,5	24,7	26,7
J35	25,4	21,5	8,6	7,0	2,5	119,3	110,0	9,4	10,7
J36	<5,8	<6	5,5	<1,2	0,7	30,0	24,7	3,1	<5,6
J37	202,0	154,4	20,8	79,6	26,8	632,8	807,1	89,7	53,2
J38	153,4	150,5	20,2	72,6	23,0	606,8	699,9	79,5	55,3

TABELA 16 – RESULTADOS DOS RCPOs, MTBT, BT E DE OUTROS MICROPOLUENTES EMERGENTES QUE NÃO ERAM ALVO DESTE ESTUDO (BHA, BHT, TRIETIL CITRATO E BENZOFENONA) EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP

Experimento	TCEP (ng/L)	TCPP (ng/L)	TDCP (ng/L)	TIBP (ng/L)	MTBT (ng/L)	BT (ng/L)	BHA (ng/L)	BHT (ng/L)	Trietil citrato (ng/L)	Benzofenona (ng/L)
J1	234,9	374,5	62,1	758,8	41,6	19,5	135,2	211,7	1301,0	124,1
J2	146,1	237,4	21,6	504,8	12,8	13,1	90,2	156,8	948,2	82,8
J3	83,7	63,3	4,4	203,3	<2,8	9,4	44,8	85,6	429,5	12,9
J4	14,8	12,4	<1,6	52,3	<2,8	8,2	10,8	25,3	60,6	11,1
J5	201,8	354,9	72,1	674,9	31,0	14,3	101,8	260,8	1255,8	104,0
J6	141,9	209,7	12,6	448,7	9,1	8,7	74,4	147,0	849,7	43,4
J7	38,1	44,8	<1,6	108,3	<2,8	7,0	23,7	43,8	284,4	11,4
J8	27,1	10,6	2,9	78,9	<2,8	6,0	11,9	22,7	50,2	43,4
J9	251,1	342,6	37,5	2263,2	20,1	9,4	99,6	201,7	1163,3	87,0
J10	105,0	183,9	7,5	430,1	5,1	7,6	57,6	127,5	784,7	37,9
J11	55,9	72,1	7,0	186,9	<2,8	4,3	31,9	65,5	456,3	7,3
J12	5,3	6,7	<1,6	30,9	<2,8	2,7	5,1	18,0	49,3	<10
J13	194,8	376,9	61,4	717,1	42,7	15,8	128,6	310,4	1310,6	119,6
J14	152,1	288,0	31,8	540,7	19,3	7,7	83,5	181,5	1091,4	60,1
J15	66,1	120,9	10,1	271,0	3,5	4,5	42,8	92,8	587,8	16,9
J16	17,8	19,4	5,6	58,9	<2,8	4,2	15,8	34,2	115,1	3,6
J17	253,9	429,3	66,5	764,7	40,2	12,4	115,1	218,9	1391,5	112,5
J18	119,8	227,8	23,8	453,0	11,0	6,9	73,9	123,9	899,6	33,9
J19	58,7	97,7	8,1	218,6	<2,8	3,9	40,9	64,8	503,2	11,6
J20	17,4	14,6	3,5	51,7	<2,8	3,7	12,9	26,7	80,9	0,0
J21	198,6	392,9	56,9	722,7	30,8	10,5	105,6	248,4	1307,0	92,8
J22	125,0	226,1	20,2	466,8	8,7	6,9	77,4	140,4	917,6	34,4
J23	37,7	62,8	2,3	179,9	<2,8	3,3	34,6	58,8	403,9	5,5
J24	12,8	7,9	<1,6	38,2	<2,8	3,8	9,4	19,0	57,0	<10
J25	229,7	453,7	79,0	841,8	62,3	22,8	131,1	275,4	1365,5	155,8
J26	176,6	359,2	55,3	690,4	38,4	16,0	108,5	212,4	1166,2	105,1
J27	107,2	207,7	60,7	413,0	10,9	6,9	66,3	143,2	764,6	44,2
J28	42,3	71,5	7,5	202,5	<2,8	7,9	39,9	62,5	349,3	17,3
J29	213,8	432,8	76,3	845,0	49,6	23,0	144,6	253,5	1329,2	138,1
J30	156,7	336,5	46,6	663,8	25,2	15,9	108,6	183,8	1125,8	85,9
J31	76,4	173,4	17,0	370,0	6,0	9,1	66,9	99,0	675,1	31,5
J32	29,5	35,5	4,3	136,8	<2,8	8,8	25,1	40,5	207,4	7,5
J33	188,9	427,5	71,9	776,6	46,8	23,1	129,6	242,2	1313,0	138,5
J34	134,2	280,6	33,7	569,4	16,7	12,2	92,7	164,6	997,5	59,9
J35	70,9	140,3	12,3	346,4	4,1	7,1	61,0	99,0	606,9	20,5
J36	22,0	22,7	2,3	86,1	<2,8	7,5	19,8	30,1	166,4	4,7
J37	280,2	561,2	145,8	980,0	113,0	36,1	152,6	381,5	1712,2	247,9
J38	316,0	551,8	126,0	1502,3	106,0	35,6	176,1	373,0	1680,9	217,2

TABELA 17 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS, E DOS PCPs EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP

Experimento	diclofenaco	carbamazepina	cafeína	lidocaína	mirtazapina	HHBB	HHCB-Lactona	AHTN	DEET
J1	61,7	43,0	47,4	65,2	61,7	33,7	54,1	48,1	35,5
J2	80,2	71,7	56,1	86,3	80,1	65,3	78,9	77,6	53,4
J3	95,6	94,7	39,4	98,2	>93	91,1	94,8	91,4	85,4
J4	>97	>96	67,6	>98	>93	97,4	98,5	96,0	>90
J5	63,9	48,8	36,7	71,0	56,6	43,0	62,8	62,2	38,7
J6	87,4	77,7	16,0	90,8	84,8	76,5	86,5	87,5	65,3
J7	96,5	96,2	42,6	>98	>93	95,3	97,3	96,1	>90
J8	>97	>96	12,4	>98	>93	97,2	98,3	94,5	>90
J9	71,6	52,5	-37,6	79,8	69,1	56,5	70,1	75,0	43,7
J10	88,7	79,3	47,6	92,9	89,6	80,6	88,3	91,6	66,3
J11	94,5	95,8	0,8	97,9	>93	92,7	95,8	95,3	85,3
J12	>97	>96	74,5	>98	>93	97,9	98,7	95,4	>90
J13	55,8	34,0	9,4	57,0	52,6	40,0	51,8	57,3	31,6
J14	69,2	58,3	28,4	75,9	72,8	60,9	71,9	74,9	46,9
J15	88,8	88,2	56,2	93,6	90,2	83,9	89,9	91,5	76,7
J16	>97	>96	59,5	>98	>93	95,0	97,4	95,6	>90
J17	48,2	31,8	29,7	57,1	51,7	47,3	60,5	61,7	20,7
J18	74,8	72,9	65,1	86,5	78,6	70,2	79,8	83,9	61,1
J19	91,0	92,4	56,9	96,7	94,8	88,3	93,1	93,0	82,3
J20	>97	>96	58,3	>98	>93	94,9	97,8	95,2	>90
J21	59,2	51,2	33,2	61,1	56,4	45,6	51,6	62,5	35,0
J22	77,8	74,8	36,8	87,0	85,0	70,3	77,9	83,6	59,3
J23	95,9	>96	60,4	98,2	>93	91,4	95,0	95,3	87,9
J24	>97	>96	73,1	>98	>93	97,2	98,4	97,2	>90
J25	56,6	28,6	21,2	38,6	41,1	25,8	34,2	38,0	24,5
J26	70,2	45,9	42,1	58,3	57,0	42,8	54,8	59,1	36,5
J27	84,5	75,0	56,4	83,0	71,8	67,8	77,5	81,9	62,0
J28	95,1	94,9	67,3	96,1	94,8	87,1	93,3	90,8	87,1
J29	56,9	32,4	16,6	41,4	42,1	34,6	39,0	44,3	24,7
J30	70,0	54,4	41,1	66,1	64,1	52,4	62,7	65,6	40,3
J31	85,9	84,6	63,8	89,5	88,4	77,1	83,7	84,8	71,8
J32	96,8	>96	71,0	97,5	>93	92,8	95,6	91,1	>90
J33	52,7	47,0	28,4	46,6	38,0	35,0	38,3	45,3	33,8
J34	74,1	59,8	48,8	78,3	73,8	60,6	69,8	72,5	49,9
J35	87,4	86,0	58,9	91,2	90,6	81,2	86,4	89,5	79,9
J36	>97	>96	73,6	>98	97,2	95,3	96,9	96,5	>90
J38	24,1	2,5	2,6	8,8	14,3	4,1	13,3	11,5	-3,9

TABELA 18 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS RCPOs, MTBT, BT E DE OUTROS MICROPOLUENTES EMERGENTES QUE NÃO ERAM ALVO DESTE ESTUDO (BHA, BHT, TRIETIL CITRATO E BENZOFENONA) EM TODOS OS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O TRATAMENTO DE ADSORÇÃO COM CAP

Experimento	TCEP	TCP	TDCP	TIBP	MTBT	BT	BHA	BHT	Trietil citrato	Benzofenona
J1	16,2	33,3	57,4	22,6	63,2	45,9	11,4	44,5	24,0	49,9
J2	47,9	57,7	85,1	48,5	88,7	63,8	40,9	58,9	44,6	66,6
J3	70,1	88,7	97,0	79,3	>98	73,9	70,7	77,6	74,9	94,8
J4	94,7	97,8	>99	94,7	>98	77,3	92,9	93,4	96,5	95,5
J5	28,0	36,8	50,6	31,1	72,6	60,3	33,3	31,6	26,7	58,0
J6	49,3	62,6	91,4	54,2	92,0	75,9	51,2	61,5	50,4	82,5
J7	86,4	92,0	>99	89,0	>98	80,6	84,4	88,5	83,4	95,4
J8	90,3	98,1	98,0	91,9	>98	83,3	92,2	94,1	97,1	82,5
J9	10,4	39,0	74,3	-130,9	82,2	74,0	34,7	47,1	32,1	64,9
J10	62,5	67,2	94,9	56,1	95,5	78,8	62,2	66,6	54,2	84,7
J11	80,1	87,2	95,2	80,9	>98	88,1	79,1	82,8	73,3	97,1
J12	98,1	98,8	>99	96,9	>98	92,6	96,7	95,3	97,1	>96
J13	30,5	32,8	57,9	26,8	62,2	56,1	15,8	18,7	23,5	51,7
J14	45,7	48,7	78,2	44,8	82,9	78,7	45,3	52,4	36,3	75,7
J15	76,4	78,5	93,1	72,3	96,9	87,6	71,9	75,7	65,7	93,2
J16	93,6	96,6	96,2	94,0	>98	88,3	89,6	91,0	93,3	98,5
J17	9,4	23,5	54,4	22,0	64,4	65,5	24,6	42,6	18,7	54,6
J18	57,3	59,4	83,7	53,8	90,3	80,9	51,6	67,5	47,5	86,3
J19	79,1	82,6	94,5	77,7	>98	89,1	73,2	83,0	70,6	95,3
J20	93,8	97,4	97,6	94,7	>98	89,6	91,5	93,0	95,3	96,0
J21	29,1	30,0	61,0	26,3	72,8	70,9	30,8	34,9	23,7	62,6
J22	55,4	59,7	86,2	52,4	92,3	80,9	49,3	63,2	46,4	86,1
J23	86,6	88,8	98,4	81,6	>98	90,9	77,3	84,6	76,4	97,8
J24	95,4	98,6	>99	96,1	>98	89,5	93,8	95,0	96,7	>96
J25	18,0	19,2	45,8	14,1	44,8	36,8	14,1	27,8	20,3	37,1
J26	37,0	36,0	62,1	29,5	66,0	55,7	28,9	44,3	31,9	57,6
J27	61,7	63,0	58,4	57,9	90,3	80,8	56,6	62,5	55,3	82,1
J28	84,9	87,3	94,9	79,3	>98	78,0	73,9	83,6	79,6	93,0
J29	23,7	22,9	47,7	13,8	56,1	36,3	5,3	33,6	22,4	44,3
J30	44,1	40,0	68,0	32,3	77,7	56,0	28,8	51,8	34,2	65,4
J31	72,7	69,1	88,3	62,2	94,7	74,9	56,2	74,1	60,6	87,3
J32	89,5	93,7	97,0	86,0	>98	75,5	83,5	89,4	87,9	97,0
J33	32,6	23,8	50,7	20,8	58,5	36,1	15,1	36,5	23,3	44,1
J34	52,1	50,0	76,9	41,9	85,2	66,3	39,3	56,9	41,7	75,8
J35	74,7	75,0	91,6	64,7	96,4	80,3	60,0	74,1	64,6	91,7
J36	92,2	96,0	98,4	91,2	>98	79,1	87,0	92,1	90,3	98,1
J38	-12,8	1,7	13,5	-53,3	6,2	1,2	-15,4	2,2	1,8	12,4