
ESTUDO DA REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS UTILIZANDO ADSORÇÃO COMO MÉTODO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

STOMINSKY, Milene Patrícia¹
BORTOLOTTI, Vanessa Luise dos Santos²
ANDREAZZA, Janaina Karine³

Resumo

Desreguladores endócrinos são compostos que interferem no sistema endócrino mesmo em baixas concentrações. Dentre estes compostos, podem-se destacar os hormônios, que estão presentes nos efluentes domésticos e não são eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgoto. Dessa forma, as principais fontes de captação de água para consumo humano estão sujeitas a contaminação. Por esse motivo, estudos sobre tratamentos da água que removam esses hormônios tornam-se relevantes. Nesse contexto, este artigo avalia a eficiência de remoção dos vários tipos de desreguladores endócrinos encontrados em rios, e a sua remoção será por diferentes tecnologias de tratamento de água através da adsorção. Os processos estudados se mostraram ineficientes para a remoção da maioria dos microcontaminantes estudados. No processo de adsorção por carvão ativado, mostrou-se algumas desvantagens devido à formação de resíduos sólidos e líquidos, o tratamento convencional como o de clarificação se mostrou ineficiente na remoção completa dos hormônios.

Palavras-chave: Desreguladores endócrinos. Adsorção. Tratamento de água. Remoção.

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da evolução tecnológica e do potencial crescimento industrial, o monitoramento no meio ambiente vem sendo bastante cobrado, especialmente devido os seus efeitos dos microcontaminantes tais como: toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação

¹Milene Patrícia Stominsky do Curso de Engenharia Química do Centro Universitário UNISOCIESC, milene.stominsky@gmail.com; ²Vanessa Luise dos Santos Bortolotto do Curso de Engenharia Química do Centro Universitário UNISOCIESC vanessasantos.1147@aluno.unisociesc.org.br, ³Professor orientador Janaina Karine Andrezza, do Centro Universitário UNISOCIESC, janaina.andrezza@sociesc.com.br

endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros que afetam o meio ambiente. Nesse grupo de contaminantes estão incluídos os fármacos de diversas classes como por exemplo os analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos, substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, além de hormônios naturais e outros.

Suspeita-se que alguns fármacos, como os desreguladores endócrinos, além de impactarem o meio ambiente, quando presentes na água tratada para abastecimento humano também afetam a saúde humana (BERGMAN 2012).

Nas estações de tratamento de água, as etapas de clarificação não são eficientes na remoção de desreguladores endócrinos e, por esse motivo, é na etapa da desinfecção que poderá ocorrer a degradação destes compostos (CHEN 2007). Desta forma, é importante investir em pesquisas que avaliem a remoção destes compostos nas estações de tratamento de água, minimizando os riscos da exposição ao homem e ao meio ambiente.

Uma vez que esses microcontaminantes presentes nas águas alcançam os corpos d'água passíveis de serem utilizados como mananciais de abastecimento, as perspectivas de remoção dos mesmos pelo tratamento adquirem importância. Este artigo tem o objetivo de realizar uma revisão da literatura contemplando a presença desses microcontaminantes em águas naturais e a eficiência de remoção usualmente escolhida pelas tecnologias de potabilização, compreender a eficiência da remoção dos desreguladores endócrinos encontrados na captação de água para abastecimento público, avaliar a situação dos poluentes que são jogados nos rios que se utiliza para captação da água para tratamento, avaliar os tipos de cada tecnologia aplicada na remoção e compreender os tipos de remoção utilizado para os desreguladores endócrinos na estação de tratamento de água.

2 OCORRÊNCIA DOS MICROCONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE E SEUS RISCOS

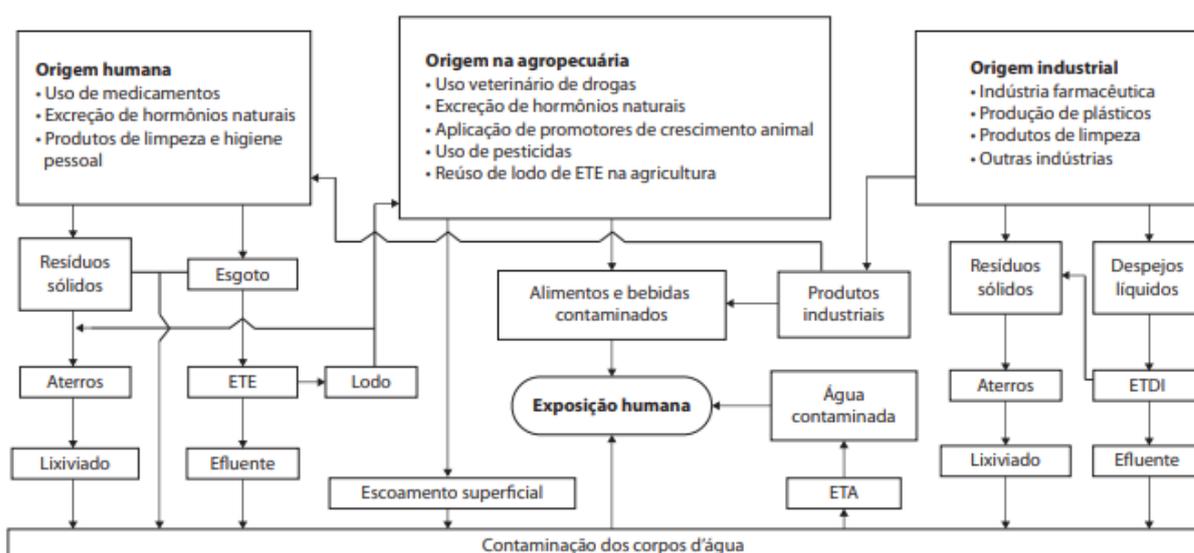
Os estudos acerca dos micro contaminantes surgiram em consequência de eventos importantes que, a princípio, estiveram vinculados aos efeitos da exposição de seres humanos aos desreguladores endócrinos. (BIRKETT e LESTER, 2003 BILA e DEZOTTI, 2007).

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada em 2008 (IBGE, 2010) 74,4% dos municípios brasileiros utilizam rios como corpos receptores, evidenciando assim a importância da análise do impacto dos efluentes nesses corpos d'água. A poluição de água

doce consiste em uma diminuição da disponibilidade da quantidade de água para o abastecimento público. Dessa forma, as principais fontes de captação de água para consumo humano estão sujeitas a contaminação. Por esse motivo, estudos sobre tratamentos da água que removam esses hormônios tornam-se relevantes.

As principais fontes de contaminação dos corpos d'água com os fármacos e desreguladores endócrinos podem ser vistas conforme a Figura 1, bem como as rotas de contaminação e exposição dos seres humanos a esses microcontaminantes. Chama-se atenção para a via de contaminação por meio dos rios como água contaminada, a qual chega até a estação de tratamento de água. (DEZOTTI, 2007).

Figura 1 - Origem de contaminação para a exposição humana



Fonte: DEZOTTI (2007)

Muitos fármacos e desreguladores endócrinos atingem as redes de esgotamento sanitário através das águas cinzas, excretas de indivíduos (no caso medicamentos de uso oral e hormônios naturais) e descarte, nas instalações sanitárias, de produtos não usados ou com prazos de validade expirados. As estações de tratamento de esgoto normalmente empregam o tratamento biológico e, em poucos casos, uma forma de tratamento avançado. As unidades de tratamento são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e patógenos. Entretanto, as estações não são projetadas especificadamente para remover micro contaminantes. Dessa forma, qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2009), o que acaba então sendo descartado nos rios levando a contaminação para a captação de tratamento de água.

2.1 PRINCIPAIS COMPOSTOS

O variado grupo dos desreguladores endócrinos pode-se ser exemplificado inicialmente por alguns agrotóxicos (inseticidas, herbicidas e fungicidas) e metais como (cádmio, mercúrio, chumbo, cromo, entre outros), cujos valores-limite são contemplados na Resolução 430 e na Portaria GM/MS n° 888 de 4 de maio de 2021. Mais recentemente, os microcontaminantes somaram-se plastificantes (bisfenol-A e ftalatos), surfactantes (nonilfenol), além dos hormônios naturais (estradiol - E2) e sintéticos contidos nas pílulas anticoncepcionais como etinilestradiol e os subprodutos da degradação desses compostos, como estrona e o estriol, embora grande parte não tenha valor-limite estabelecido na maioria dos países. Da mesma forma, os fármacos também são considerados microcontaminantes e suas principais classes incluem os antibióticos (ex.: sulfametoxazol e trimetoprima), anti-inflamatórios (ex.: diclofenaco), antilipêmicos (ex.: bezafibrato), contraceptivos (ex.: etinilestradiol), entre outros (KHETAN; COLLINS, 2007).

Cabe ressaltar que todos os compostos citados apresentam uso extensivo pela população, o que corrobora com o aumento da probabilidade de seu despejo inadequado nos corpos hídricos, sendo encontrados em águas superficiais para tratamento (FROEHNER 2011).

2.2 DESREGULADORES ENDÓCRINOS

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. (DEZOTTI,2007).

Muitas definições têm sido propostas para os desreguladores endócrinos (DEs). Entretanto, em todas elas existe um ponto em comum: trata-se de uma substância química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. Alguns pesquisadores definem um desregulador endócrino com base nos seus efeitos, ou seja, trata-se de uma substância química que, mesmo presente em concentração extremamente baixa, é capaz de interferir no funcionamento natural do sistema endócrino causando câncer, prejudicando os sistemas reprodutivos (por ex., reduzindo a produção de espermatozoides) e causando outros efeitos adversos (SILVA, 2016).

2.3 OCORRÊNCIA DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM RIOS E SEU EFEITO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Considerando que esses compostos não são eficientemente removidos em estações de tratamento de esgoto (ETE) que utilizam sistemas convencionais de tratamento, pode-se atingir ambientes aquáticos, possibilitando sua contaminação (BRANDT, 2012). Dessa forma, as principais fontes de captação de água para consumo humano podem estar sujeitas a contaminação por hormônios, uma vez que são continuamente introduzidos no meio ambiente (GROVER 2011).

Outros problemas inerentes aos desreguladores endócrinos é que sua identificação e quantificação são difíceis de elevado custo, o que dificulta seu monitoramento e não há diretrizes ou regulamentações que estabeleçam limites de lançamento para essas substâncias. Apesar disso, o seu monitoramento tem sido realizado em diversos países em águas superficiais, subterrâneas e estuarinas, afluentes e efluentes de ETE e em água potável (CUNHA 2017).

Nas estações de tratamento de água (ETA), as etapas de clarificação não são eficientes na remoção de desreguladores endócrinos e, por esse motivo, é na etapa da desinfecção que poderá ocorrer a degradação destes compostos (CHEN 2007). Desta forma, avaliar a remoção destes compostos em estações de tratamento de água é muito importante, pois pode-se minimizar os riscos da exposição ao homem e ao meio ambiente.

3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção escolhido como processo de remoção para os hormônios estudados, possui um poder alto de retenção e é potencializado devido a sua alta superfície porosa. Este método de remoção, é um dos principais utilizados na estação de tratamento de água, e por este motivo, o processo é bem eficiente e conhecido como processo de separação.

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por

métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (CRINI, 2005).

Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de água e águas residuárias, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente. A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (MOREIRA, 2008).

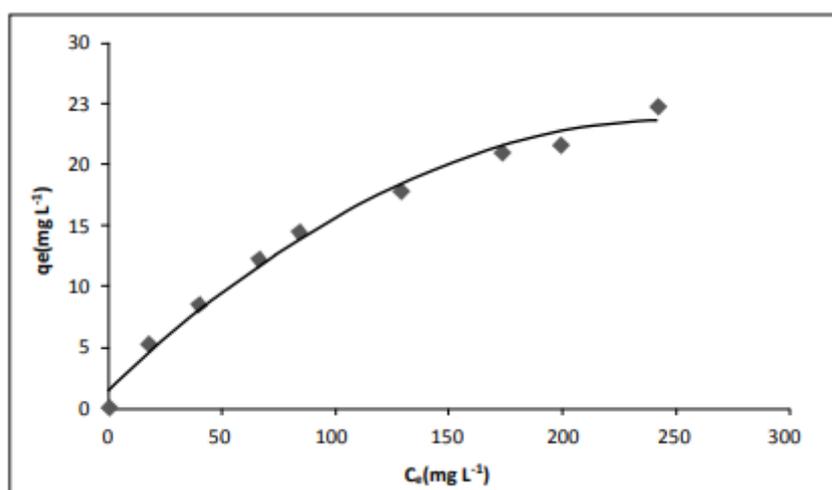
3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

3.1.1 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Note que utilizamos uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus C_e podem ser obtidos a partir de dados experimentais, como pode ser observado na Figura 2. Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999).

Figura 2: Exemplo de isoterma de adsorção



Fonte: FERREIRA (2014).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou

mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e . Contudo, precisamos saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobreadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (equação 1.1):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq.1.1})$$

Onde:

q : capacidade de adsorção [mg adsorbato/g adsorvente];

C_o : concentração inicial do adsorvato [mg/L];

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio [mg/L];

V : volume da solução [L];

m : massa do adsorvente [g].

Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura.

3.1.2 Modelos de isotermas de adsorção

Neste artigo, mostra-se alguns dos modelos de isotermas que podem ter várias aplicações, inicia-se pelo modelo de Langmuir.

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Abaixo, tem-se a equação:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.1.2})$$

Onde:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg/g);

KL: constante de interação adsorvato/adsorvente (L/ mg);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg / L).

Segundo modelo que pode ser utilizado, é o modelo de Freundlich, o modelo proposto foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

Eq(1.3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

Eq (1.4)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Em que:

q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F: constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1 - (1/n)} (g⁻¹) L^{1/n})

3.2 REMOÇÃO DOS MICROCONTAMINANTES NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Aplicando todo o conhecimento da engenharia através da adsorção, a remoção dos microcontaminantes vem sendo estudado para as estações de tratamento de água. Por esse

motivo, fazem-se necessários estudos sobre a remoção desses microcontaminantes durante o tratamento de água.

As tecnologias de tratamento das águas de abastecimento abarcam conjuntos de processos e operações físico-químicas que visam à remoção de matéria orgânica, partículas suspensas e coloidais, micro-organismos e outras substâncias deletérias à saúde humana, porventura presentes nas águas naturais. Para desempenho adequado da estação de tratamento, três características devem se fazer presentes: robustez, confiabilidade e resiliência. A primeira alude à garantia da qualidade do efluente independentemente das variações das características da água bruta afluente à estação. A confiabilidade refere-se à probabilidade de atendimento, em período de tempo estabelecido, ao padrão de potabilidade vigente ou às metas de qualidade definidas pelo prestador ou pela agência reguladora. Por fim, a resiliência traduz o tempo necessário para que a estação de tratamento volte a produzir efluente de qualidade após a ocorrência de alguma anomalia, como, por exemplo, a interrupção da aplicação do coagulante (ZHANG 2012).

Todos os valores de concentração apresentados na Quadro 1 e estão compilados na Figura 3, que permite diferenciar as concentrações dos microcontaminantes detectados nas águas naturais e tratadas (distribuídas à população). Percebe-se que há um maior número de dados de monitoramento de microcontaminantes em água natural (potenciais mananciais de abastecimento) em comparação à água distribuída para a população.

Quadro 1 - Faixa de concentração de fármacos e desreguladores endócrinos detectados em águas brasileiras

Composto	Min.-Máx. (ng.L ⁻¹)	Média±SD (ng.L ⁻¹)	N	Tipo de água	Referência
Ácido Acetilsalicílico (AAS)	<0,04* 15,6879	164,40±14377	12	AB	1
	<0,04* 5,2869	186,10±2.209,2	6	AT	
Acetaminofeno (PCT)	0,01-1,222,6	7,50±323,7	14	AB	1 a 4
	<0,20* 453,6	25,70±190,1	4	AT	1
Ácido Clofibrato (CFA)	<10* 90,0	30,00±34,0	3	AB	5
Ácido Fenofibrato (FF)	40-300,0	170±130,0	2	AB	5
Ampicilina (AMX)	<0,45**	0,45±0,0	1	AB	6
Amoxicilina (AMP)	<0,46** 8,9	4,70±4,2	2	AB	6
Bezafibrato (BZF)	0,13-744,4	12,20±256,1	9	AB	1, 4, 5
	<2,90* 1659,1	2,90±656,7	5	AT	1
Bisfenol - A (BPA)	<1,20* 13016	25,00±2011,0	41	AB	1 a 4, 7 a 13
	<1,20* 2,549,1	3,30±754,4	10	AT	1, 12
Cimetidina (CIM)	2,60-13,9	8,20±5,7	2	AB	4
Cefalexina (CEF)	<0,64** 29,0	14,80±14,2	2	AB	6
Ciprofloxacina (CIP)	<0,41** 2,5	1,50±1,05	2	AB	6
Diclofenaco (DCF)	0,14-400,0	11,10±102,1	18	AB	1 a 5, 11
	<4,9* 330,6	21,50±117,2	6	AT	1
Ethinilestradiol (EE2)	0,29-4390,0	21,00±1254,8	28	AB	1, 3, 4, 7, 8, 10, 11, 14, 16
	<4,60* 623,0	13,60±227,5	6	AT	1
Estrilol (E3)	<0,60-67,4	2,30±17,9	13	AB	1, 3, 8, 9, 12
	<2,10* 97,4	30,70±10,4	4	AT	1
Estrona (E1)	<0,30* 78,1	4,70±21,4	19	AB	1 a 4, 8, 9, 11, 12
	<4,70* 70,1	12,30±26,8	6	AT	1
Ftalato de dietila (DEP)	5,00-410,9	208,0±203,0	2	AB	10
Gentibrozila (GEN)	1,06-216,4	4,5±89,0	12	AB	1 a 4
	<1,50* 98,4	41,7±44,7	4	AT	1

Fonte: (ZHANG 2012)

O quadro 1 mostra que a presença de fármacos e desreguladores endócrinos em recursos hídricos no Brasil, alguns deles usados como fontes de água para abastecimento humano, é uma realidade. Isso posto, cabe à ETA, mais importante barreira de proteção da população abastecida, a tarefa de garantir que a concentração de tais contaminantes na água distribuída não exceda os valores considerados tóxicos à saúde humana.

Figura 3 - Logaritmo da concentração de fármacos e desreguladores endócrinos detectados em águas brasileiras.



Fonte: (ZHANG 2012)

Por isso, é importante considerar e caracterizar a eficiência dos processos e técnicas empregadas nas ETAs, ou até mesmo implementar técnicas auxiliares ao tratamento convencional para promover a efetiva remoção desses poluentes. Esses assuntos serão devidamente abordados na próxima seção.

3.3 TIPOS DE REMOÇÃO

Existem vários tipos de remoção que pode-se ser empregado em uma estação, no artigo é relatado o estudo em três tipos de remoções que pode-se ser utilizado no tratamento de água, entre eles está o de adsorção de carvão ativado, por clarificação (coagulação, floculação e sedimentação).

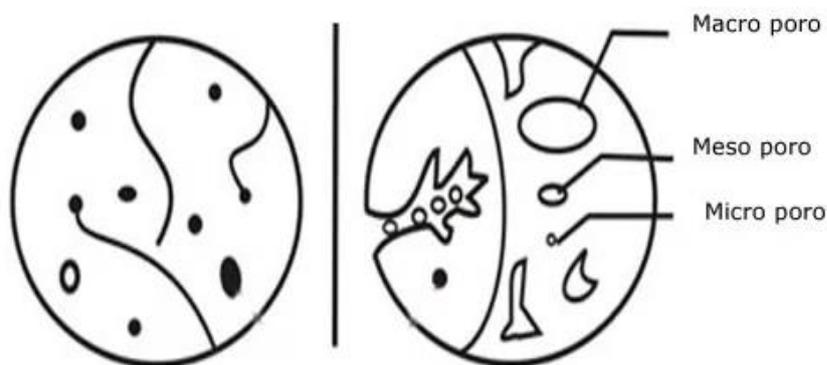
3.3.1 Adsorção por carvão ativado

O carvão ativado é um exemplo de substância adsorvente mais conhecido. Em sua estrutura existem numerosos poros que intensificam a retenção de substâncias e aumentam sua capacidade de adsorção. Por isso, o carvão ativado é usado para remoção de substâncias orgânicas, óleos, cores e odores. Sendo ainda utilizado para o tratamento de água e fabricação de cosméticos e remédios. (MOREIRA, 2008).

A utilização de carvão ativado em pó é recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para a remoção de microcontaminantes orgânicos, tratando-se de uma adsorvente amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e elevada área superficial (USEPA, 2018).

Nesta etapa de purificação, ela consiste na passagem do líquido entre camadas de carvão ativado, de modo que todas as partículas indesejáveis presentes (impurezas de origem orgânica) fiquem presas (fixadas) aos poros do adsorvente. Como o carvão ativado tem a capacidade de coletar até mesmo gases, a água sai desta etapa livre de odores.

Figura 4 - Estrutura física do carvão comum e do carvão ativado

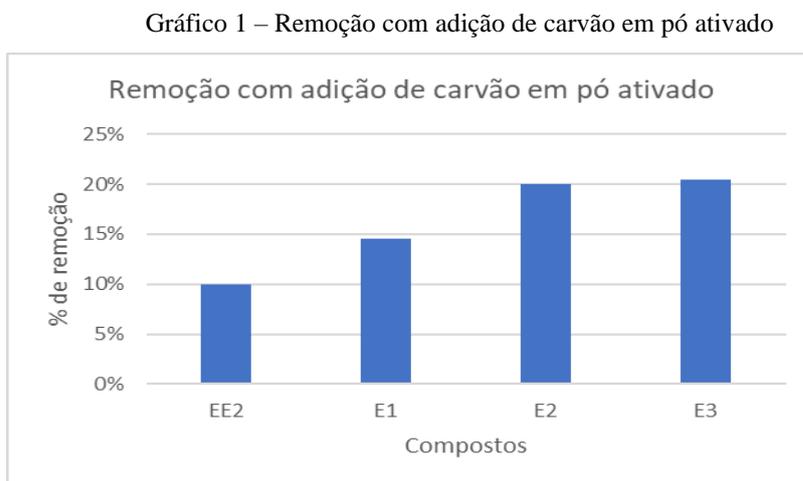


Fonte: (MOREIRA 2008)

Percebe-se que a remoção de hormônios pela utilização de carvão ativado pode apresentar elevada eficiência ao avaliar águas clarificadas, em contraste com a sua utilização juntamente com a coagulação. Como vantagem deste tratamento, destaca-se a não formação de subprodutos. Entretanto, cita-se como desvantagem e necessidade de eventual reposição do adsorvente, a geração de um resíduo sólido que deverá ser gerenciado de maneira ambientalmente adequada e os elevados tempos de contato necessários (BAÊTA 2012).

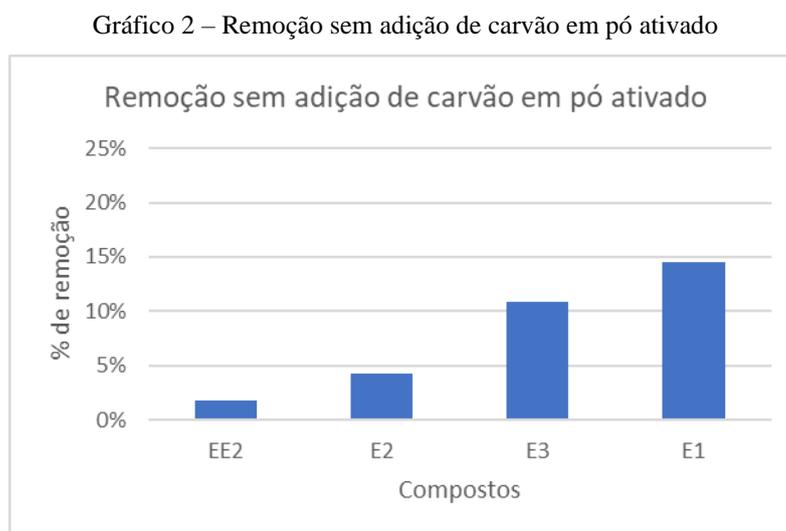
3.3.2 Clarificação (coagulação, floculação e sedimentação)

Nos estudos analisados conforme a quadro 2, a mediana de remoção na clarificação com a adição de carvão em pó, está no gráfico 1 abaixo:



Fonte: (Os Autores, 2022)

Ao considerar os estudos que não possuem carvão ativado associado ao uso de coagulantes, os resultados encontra-se no gráfico 2 abaixo:



Fonte: (Os Autores, 2022)

Confirma-se a ineficiência da etapa de clarificação na remoção dos hormônios supracitados. Adicionalmente, constata-se que a inclusão de carvão ativado em pó (CAP) à etapa de coagulação, apesar de aumentar a remoção dos DE estudados, não é capaz de

alcançar elevadas remoções. A remoção máxima na etapa de clarificação, 77% para o 17- β -estradiol, foi obtida pela combinação de sulfato de alumínio e CAP em elevadas concentrações (Schenck 2012).

Quadro 2 - Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 na etapa de clarificação na presença e ausência de CAP.

Composto	Remoção (%)	C ^o (ngL ⁻¹)	Coagulante	Dose do coagulante (mgL ⁻¹)	Referência
E1	5	10-250	Al ³⁺	6,3	Westerhoff et al. (2010)
	6	10-250	Fe ³⁺	13,1	Westerhoff et al. (2010)
	23	7640	Al ₂ (SO ₄) ₃	38	Lima et al. (2014)
	37	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
E2	0	10-250	Fe ³⁺	13,1	Westerhoff et al. (2010)
	2	10-250	Al ³⁺	6,3	Westerhoff et al. (2010)
	11	8780	Al ₂ (SO ₄) ₃	38	Lima et al. (2014)
	29	500	FeCl ₃ + CAP**	20 + 10	Schenck et al. (2012)
	52	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
	48	500	Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP	20 + 10	Schenck et al. (2012)
	74	500	Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP	10 + 10	Schenck et al. (2012)
	77	500	FeCl ₃ + CAP	10 + 10	Schenck et al. (2012)
E3	18	6570	Al ₂ (SO ₄) ₃	38	Lima et al. (2014)
	23	500	FeCl ₃ + CAP	30 + 10	Schenck et al. (2012)
	27	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
	30	500	Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP	20 + 10	Schenck et al. (2012)
EE2	0	10-250	Al ³⁺	6,3	Westerhoff et al. (2010)
	0	10-250	Fe ³⁺	13,1	Westerhoff et al. (2010)
	6	10-250	Fe ³⁺	13,1	Westerhoff et al. (2010)
	17	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
	22	8230	Al ₂ (SO ₄) ₃	38	Lima et al. (2014)
	23	7640	Al ₂ (SO ₄) ₃	38	Lima et al. (2014)
	27	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
	37	100	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	Chen et al. (2007)
	59	500	Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP	10 + 10	Schenck et al. (2012)
	59	500	FeCl ₃ + CAP	10 + 10	Schenck et al. (2012)

*C_o = Concentração inicial do hormônio; **CAP = Carvão ativado em pó.

Fonte: (SCHENCK 2012)

Os trabalhos analisados utilizaram tempos de floculação de 20 ou 30 minutos e tempos de sedimentação de 3,5 a 60 minutos. Os maiores tempos de floculação e sedimentação não resultaram nas maiores remoções, demonstrando que não existe uma correlação direta entre esses parâmetros físicos. Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio e cloreto férrico. As doses recomendadas desses coagulantes em ETA é de 2 a 5 mgL⁻¹ para o sulfato de alumínio e de 4 a 10 mgL⁻¹ para o cloreto férrico. Assim, mesmo a utilização de doses elevadas e variação do coagulante não resultou em aumento proporcional da remoção. A remoção dos hormônios ocorreu pela adsorção ao floco formado, juntamente com partículas primárias, ou pelo arraste físico que ocorre com a sedimentação dos mesmos. Entretanto, as maiores doses de coagulante não levaram, necessariamente, às maiores remoções. (WHO, 2011).

Conclui-se, portanto, que na clarificação, um processo complexo que combina mecanismos físicos e químicos, não existe relação clara entre a eficiência de remoção e os parâmetros físicos de dimensionamento e as doses de coagulante aplicadas. Além disso,

percebe-se que esse processo não é eficiente na remoção dos hormônios, principalmente em matrizes reais, e que a adição de CAP na coagulação não é suficiente para a completa remoção dos mesmos, uma vez que ocorre competição entre a coagulação e a adsorção. (WHO, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presença de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos com respeito à eficiência de remoção dessas substâncias.

No que se refere à remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas contaminadas, a revisão dos estudos feitos no Brasil mostra que as operações unitárias de separação sólido-líquido comumente adotadas nas estações de tratamento de água são ineficientes para a remoção da maioria dos microcontaminantes estudados.

No processo de adsorção por carvão ativado, mostrou-se algumas desvantagens devido à formação de resíduos sólidos e líquidos, respectivamente, que devem ser posteriormente tratados, o processo de clarificação não foi capaz de remover os hormônios analisados. Isso demonstra a necessidade de tratamentos adicionais após a clarificação na estação de tratamento de água ou o uso de outros desinfetantes/tratamentos para a remoção de hormônios.

No estudo apresentado com base nos artigos, pode-se concluir que a remoção de fármacos e DE em sistemas de tratamento de água passa pela adoção de sistemas de tratamento terciário, que empregam processos físico-químicos, tais como a adsorção em carvão ativado e outros processos. A adoção de tais sistemas complementares de tratamento envolve, entretanto, análise de custo-benefício, o que depende ainda de avaliação criteriosa dos riscos causados por tais contaminantes no ambiente, principalmente para a saúde humana.

Os tratamentos convencionais de clarificação e/ou carvão ativado, se mostraram ineficientes na remoção completa dos hormônios. Recomenda-se o estudo de tratamentos combinados para aumentar a remoção dos hormônios e minimizar a formação de subprodutos, assim como a otimização dos tratamentos. Recomenda-se ainda a realização de mais estudos que avaliem a remoção de outros fármacos nos diferentes processos e estudos que avaliem o potencial efeito adverso dos subprodutos formados.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de detectar os desreguladores endócrinos no meio ambiente, quer em águas, efluentes ou mesmo em solos e sedimentos. Observa-se que um grande esforço vem sendo realizado no sentido de se determinar quais substâncias podem ser classificadas, e principalmente, se conhecer quais as concentrações que não provocam os efeitos relatados. Um grande desenvolvimento é observado na área de identificação e quantificação dessas substâncias nas complexas matrizes ambientais, pois essas substâncias, suspeitas de causarem efeitos no sistema endócrino, são encontradas em concentrações realmente muito baixas. Essas substâncias vêm sendo identificadas e monitoradas em diversos países, no entanto, poucos estudos foram realizados nas estações de tratamento de efluentes e nas águas de abastecimento do nosso país. O objetivo do artigo foi realizar uma revisão da literatura contemplando a presença desses microcontaminantes em águas naturais e a eficiência de remoção usualmente escolhida pelas tecnologias de potabilização, porém, contudo, a remoção dos desreguladores endócrinos através da técnica de adsorção, não é eficiente para o tratamento de água convencional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem, primordialmente, à Deus pela vida e forças nos dada para enfrentar os desafios encontrados para a realização deste artigo. Aos nossos familiares, que compreenderam nossa ausência no decorrer deste curso, principalmente no período de pesquisas e elaboração de cada tópico aqui contido. Aos nossos amigos, pela amizade e apoio que, de forma direta, contribuíram para a realização deste trabalho. Aos professores, pelas correções, ensinamentos e paciência, sobretudo no período conturbado de pandemia, no qual tiveram que se reinventar e superar os desafios para que mantivéssemos a conexão e transmissão de aprendizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAÊTA, B. E. L.; RAMOS, R. L.; LIMA, D. R. S. E; AQUINO, S. F. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for

the treatment of textile effluents. *Water Science and Technology*, v. 65, n 9, p. 1540 - 1547, 2012. <<https://doi.org/10.2166/wst.2012.043>> Acesso em 06. Jun 2022

BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.J.; JOBLING, S.; KIDD, K.A.; ZOELLER, R.T. (2012) State of the science of endocrine disrupting chemicals. Suíça: United Nations Environment Programme and the World Health Organization. 260p.

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

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

CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN, Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n.3, p. 352-365, 2007. <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.038>> Acesso em 24 de mai.2022

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>> . Acesso em: 24 mai. 2022

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999. Disponível em: < Design de Adsorção para Tratamento de Águas Residuais - 1ª Edição - David O.C (routledge.com)> Acesso em 16.jun 2022

CUNHA, D.L.; PAULA, L.M.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; FONSECA, E.M.; OLIVEIRA, J.L.M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. *Revista Ambiente & Água*, v.12, n.2, p. 249-262, 2017.

DEZOTTI, Daniele Maia Bila e Márcia. DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE: EFEITOS E CONSEQÜÊNCIAS [s. 1.], 2007.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>. Acesso em: 16 mai. 2022

FROEHNER, S.; MACHADO, K.S.; STEFEN, E.; NOLASCO, M. (2011) Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 219, n. 1, p. 591-599.

GROVER, D.P.; BALAAM, J.; PACITTO, S.; READMAN, J.W.; WHITE, S.; ZHOU, J.L. Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade. *Chemosphere*, v.84, n.10, p.1512-1520, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.032> Acesso em 13 de jun 2022

Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J.C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2016). *Princípios de Tratamento de Água*. Cengage Learning Brasil. <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788522124084>> Acesso em 13 de jun 2022

IBGE – Instituto de Geografia e Estatística. (2008) Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em: . Acesso em: 05 jun. 2022.

KHETAN, S.K. & COLLINS, T.J. (2007) Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2319-2364.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383 > Acesso em: 24 mai. 2022.

PEREIRA NETO, Taiza dos Santos Azevedo | João Monteiro | Thamara Costa Resende | Sue Ellen Costa Bottrel | Ann Honor Mounteer | Renata de Oliveira. Remoção de desreguladores endócrinos no tratamento de água. **Endocrine disrupters removal in water treatment**, [s. l.], 2018.

SILVA, MARIA NATANIELA DA. Determinação De Desreguladores Endócrinos Na Água E No Sedimentos Do Açude Santo Anastácio Na Cidade De Fortaleza/CE. , [s. l.], 2016.

SCHENCK, H.; ROSENBLUM, L.; WIESE, T.E.; WYMER, L.; DUGAN, N.; WILLIAMS, D.; MASH, H.; MERRIMAN, B.; SPETH, T. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. *Journal of Water and Health*, v. 10, n. 1, p. 43-55, 2012. <https://doi.org/10.2166/wh.2011.135> Acesso em 13 de jun 2022

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; 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. 255, p. 135-141, 1999.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – 1: Investigations in German, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 80- 90, 1999.

USEPA. Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works, U. S. Environmental Protection Agency, Washington D. C., EUA, 2009.

WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. 2011.

ZHANG, K.; ACHARI, G.; SADIQ, R.; LANGFORD, C.H.; DORE H.I. (2012) An integrated performance assessment framework for water treatment plants. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1673-1683